Série B
N° d'ordre : 12

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Rennes

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Claude SCHMITT
Ingénieur E. N. S. M.
(Constructions Aéronautiques et Navales)

1ère THÈSE : Contribution à l'étude du système chaux-carbonate de calcium-bicarbonate de calcium-acide carbonique - eau.

2e THÈSE : Application des ondes centimétriques : détection électro-magnétique.

Soutenues le *1955, devant la Commission d'Examen*

MM. Le Doyen, R. TRÉHIN, *Président*
F. SALMON-LEGAGNEUR
ROHMER } *Examinateurs*

Série B
N° d'ordre 12

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

de

L'UNIVERSITE DE RENNES

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Claude SCHMITT
Ingénieur E.N.S.M.
(Constructions Aéronautiques et Navales)

1ère Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME CHAUX-CARBONATE DE CALCIUM-BICARBONATE DE CALCIUM-ACIDE CARBONIQUE-EAU.

2ème Thèse : APPLICATION DES ONDES CENTIMETRIQUES : DETECTION ELECTROMAGNETIQUE

Soutenues le *1955 devant la Commission d'Examen*

MM. le Doyen R. TREHIN — Président

F. SALMON-LEGAGNEUR, *ROHMER* — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549208_0022

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE RENNES

Doyen	:	M. TREHIN
Assesseur	:	M. ANTOINE
Doyens Honoraires	:	MM. BOUZAT , MILON
Professeurs Honoraires	:	MM. BOUZAT , CONDUCHE

PROFESSEURS

M. ANTOINE	Mathématiques
Melle CHARPENTIER	
M. VASILESCO	
M. MARTIN	
M. PAUC	
M. TREHIN	Physique
M. FREYMANN	
M. SCHMITT	
M. BARCHEWITZ	
M. RAVILLY	
M. SALMON-LEGAGNEUR	Chimie
M. ROHMER	
M. VENE	
M. POISSON	Zoologie
M. MILON	Géologie
M. HAGENE	Botanique
M. des ABBAYES	Botanique
M. BRUNEL	Bio. Végétale

MAITRES DE CONFERENCES

Melle LIBERMANN	Mathématiques
Mme COUTURE	Physique
M. LE MOAL	Chimie
M. DUNOYER	
M. GODET	Biologie Animale
M. RICHARD	Zoologie
Melle RENAUD	Géologie

Secrétaire des FACULTES : M. JAVALET

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A mes parents

Affectueux hommage

A Monsieur le Doyen TREHIN

Respectueux hommage .

Ces recherches ont été effectuées aux Laboratoires de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE de NANTES, sous la direction de M. Max SCHMITT, Directeur. Nous lui exprimons ici toute notre gratitude pour l'intérêt qu'il nous a témoigné, et pour les nombreux conseils et encouragements qu'il a bien voulu nous donner.

Nous avons pu entreprendre et mener à bien ces travaux grâce à l'aide matérielle du CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE. Nous lui en sommes extrêmement reconnaissant.

Nous remercions également les différents Services du COMMISSARIAT à l'ENERGIE ATOMIQUE, en particulier, M. LEVEQUE, qui nous a réservé, au Laboratoire de Chimie-Physique de Châtillon, le meilleur accueil. Il nous a été possible, ainsi, de nous initier aux méthodes de comptage et d'obtenir des résultats fondamentaux avec le gaz carbonique marqué.

Dans notre reconnaissance, nous ne saurions oublier les Professeurs qui ont contribué à notre formation et tous ceux qui nous ont aidé dans notre tâche, notamment le personnel de l'E.N.S.M. qui a assuré la présentation matérielle de notre travail.

÷

÷ ÷

÷

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME

CHAUX-CARBONATE DE CALCIUM-BICARBONATE DE CALCIUM-ACIDE CARBONIQUE-EAU

I N T R O D U C T I O N

Nul n'ignore, depuis son plus jeune âge ... ,, que le « gaz carbonique trouble l'eau de chaux ! »

Mais on connait généralement moins les nombreuses recherches issues d'une constatation aussi banale . Pourtant, notre aperçu bibliographique donne une liste, inévitablement incomplète, de près de cent cinquante auteurs, dont les travaux se rattachent à l'étude du système chaux, carbonate de calcium, bicarbonate de calcium, acide carbonique, en solution aqueuse .

L'importance de ce système vient de ce qu'il régit, en grande partie, non seulement les équilibres des eaux dans la nature, mais aussi les phénomènes de corrosion des conduites d'alimentation en eau : la formation d'une couche de carbonate de calcium (mélangé ou non à de l'hydroxyde ferrique) à l'intérieur des canalisations, en assure, en effet, la protection . Lorsqu'une eau dépose du carbonate de calcium, elle n'attaque généralement pas les conduites ; lorsqu'elle est susceptible d'en dissoudre, elle produit, au contraire, une corrosion indésirable.

L'étude d'un système chimique en équilibre parait facile depuis les travaux classiques de Berthelot . Cependant, dans le cas du système chaux - gaz carbonique, de graves difficultés apparaissent : l'étude de la formation de deux sels d'un biacide faible, l'un presque insoluble, l'autre relativement soluble, est encore compliquée par la lenteur d'obtention des équilibres et l'intervention des phases solides, liquide et gazeuse .

Nous avons d'abord essayé de coordonner les résultats obtenus par divers auteurs : ce sera l'objet de notre première partie . On y verra que les théories, faites jusqu'ici, étaient incomplètes; elles n'envisageaient, en effet, qu'une partie du domaine, ou ne tenaient pas compte des corrections nécessaires.

Il n'était pas évident, a priori, que le domaine de la dissociation des deux activités carboniques était valable dans tout l'intervalle des pH . Aussi, dans une deuxième partie, avons-nous fait une étude détaillée de la neutralisation des mélanges d'acides et des biacides . Ensuite, nous avons établi une théorie générale s'appliquant à tout l'intervalle réclamé par les problèmes de traitement des eaux, en utilisant des variables facilement accessibles à l'expérience. De très nombreuses mesures ont vérifié les considérations théoriques.

Nous avons écarté résolument toutes les notions imprécises comme les dosages de gaz carbonique libre, combiné, ou semi-combiné : nous craignons fort ces méthodes empiriques ou mal définies qui conduisent à des chiffres dont la signification reste obscure. Il semblait pourtant difficile jusqu'à maintenant de parler « d'agressivité » sans faire appel à ces mesures : nous avons montré qu'au contraire les notions les plus élémentaires de teneur en calcium, à l'état ionique ou combiné, et de pH fournissaient des renseignements d'interprétation beaucoup plus faciles. Il s'agit là, à notre sens, d'une importante simplification.

On trouvera enfin, à la suite de notre exposé, une analyse bibliographique assez complète résumant les travaux publiés sur ce vaste sujet.

SOMMAIRE

Pages

1ère Partie - TRAVAUX ANTERIEURS

Constantes de dissociation ... 1
Constantes de dissociation de l'acide carbonique ... 1
Constante d'ionisation thermodynamique de l'eau ... 11
Produit de solubilité du carbonate de calcium ... 12

Etude du système chaux-carbonate de calcium-acide carbonique ... 16
Travaux de Tillmans ... 17
Théorie de Kegel ... 23
Graphique de Mündlein ... 29
Théorie générale de Johnston et Williamson ... 30
« « « Kauko ... 33
Théorie de Langelier ... 37
« « Strohecker ... 43
Travaux de Pourbaix ... 49

2ème Partie - ETUDE DE LA NEUTRALISATION - APPLICATION AUX MELANGES D'ACIDES ET AUX BIACIDES - CAS PARTICULIER DE L'ACIDE CARBONIQUE -

Introduction ... 57
Neutralisation des mélanges d'acides ... 57
Neutralisation de l'acide carbonique ... 65
Neutralisation de l'acide carbonique par la chaux ... 71
Neutralisation de la chaux par l'acide carbonique ... 72

3ème Partie - ETUDE QUANTITATIVE

Equation de la courbe d'équilibre ... 77
Résultats expérimentaux ... 84

4ème Partie - APPLICATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Application au calcul de la courbe théorique Ca = f (pH) ... 95
Limitation pour les pH élevés ... 101
Résumé : Eléments constitutifs du système ... 106
Comparaison avec les résultats de la littérature ... 109

5ème Partie - TRAITEMENT DES EAUX - AGRESSIVITE - INFLUENCE DES IONS ETRANGERS

Evolution au contact du carbonate de calcium ... 112
Agressivité ... 116
Aération ... 119
Evolution au contact de la chaux ... 119
Eaux à l'équilibre ... 120
Action des ions étrangers au système ... 122
Cas particulier : influence de la force ionique ... 122
Cas général : ions étrangers positifs ... 128
ions étrangers négatifs ... 132
Résumé : action des ions étrangers ... 135

Conclusion

Bibliographie

Ière Partie

TRAVAUX ANTERIEURS

CONSTANTES de DISSOCIATION

Avant de commencer l'étude du système $CO_3H_2/(CO_3H)_2Ca$, CO_3Ca, $Ca(OH)_2$ et afin d'éviter toute confusion, il est nécessaire de définir et de présenter un certain nombre de constantes, utilisées trés fréquemment au cours de cet exposé.

I - CONSTANTES de DISSOCIATION de l'ACIDE CARBONIQUE -

(ou Constantes d'ionisation thermodynamiquesde l'acide carbonique)

Etant donnée leur importance dans de nombreux domaines (biologie, géologie, chimie minérale), les relations d'ionisation de l'acide carbonique ont suscité de nombreuses recherches. On peut classer les méthodes utilisées à cet effet en :

méthode potentiométrique,
méthode de conductibilité,
méthode utilisant des cellules galvaniques sans jonction liquide, et enfin
méthode utilisant des électrodes de verre.

Nous ne les examinerons pas, ne nous attachant ici qu'aux résultats.

1) Définition des Constantes d'ionisation :

D'après la théorie de Brönsted, un acide est une substance, ion ou molécule, capable de libérer un ion H^+ et une autre substance, ion ou molécule, appelée base.

$$\text{Acide} \rightleftarrows H^+ + \text{Base}$$

Si l'on applique à cet équilibre la loi d'action de masse (1) :

$$\frac{(\text{base})\,(H^+)}{(\text{acide})} = C^{te} = K \quad : C^{te} \text{ de dissociation}$$

L'acide carbonique étant un diacide, donnera lieu à deux dissociations :

$$CO_3H_2 \rightleftarrows H^+ + CO_3H^-$$

$$CO_3H^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{--}$$

On admet :

a) que ces dissociations ont lieu simultanément,
b) que la loi d'action de masse peut être appliquée à chacune, prise séparément.

D'où :

$$\frac{(CO_3H^-)\,(H^+)}{(CO_3H_2)} = K_1$$

$$\frac{(CO_3^{--})\,(H^+)}{(CO_3H^-)} = K_2$$

On utilise souvent, par analogie avec le pH : $pK_1 = -\log K_1$, $pK_2 = -\log K_2$

(1) les parenthèses ( ) représentent les activités, les crochets [ ] les concentrations.

Remarque : Pour la définition de la première constante de dissociation, il y a une légère difficulté. En effet, moins de 1 % de l'acide carbonique serait sous la forme hydratée CO_3H_2 (THIEL (1914) PUSH (1916))

On a : $$CO_2 + OH_2 \rightleftarrows CO_3H_2 \rightleftarrows CO_3H^- + H^+$$

Quelques auteurs utilisent la *notation* :

$$K_1 = \frac{(CO_3H^-)(H^+)}{(CO_2)}$$ { Mc Innes et Belcher 1933 *(63)*[1] ; De Martini 1938 *(88)*

D'autres, la notation :

$$K_1 = \frac{(H^+)(CO_3H^-)}{(CO_3H_2)}$$ { Walker, Bray, Johnston 1927 *(54)* ; Frear, Johnston 1929 *(56)*

D'autres, enfin, de manière plus explicite :

$$K_1 = \frac{(H^+)(CO_3H^-)}{(CO_2 + CO_3H_2)}$$ { Kauko-Komulainen 1947 *(131)*

En fait, ces différentes notations correspondent à la même constante, car, dans l'esprit des auteurs, le dénominateur représente la concentration totale en acide carbonique ($O_2C + CO_3H_2$) . Il n'en est pas moins vrai qu'il en résulte une certaine confusion, car, en réalité, on a :

$$K_1 = \frac{(H^+)(CO_3H^-)}{(CO_2) + (CO_3H_2)} = \frac{(H^+)(CO_3H^-)}{(CO_3H_2)} \cdot \frac{\frac{(CO_3H_2)}{(CO_2)}}{\frac{(CO_3H_2)}{(CO_2)} + 1} = \frac{K_t}{\frac{1}{K_h} + 1}$$

avec :

$$K_t = \frac{(H^+)(CO_3H^-)}{(CO_3H_2)}$$ (C^te d'ionisation *vraie* de CO_3H_2)

et $$K_h = \frac{(CO_3H_2)}{(CO_2)}$$ La valeur de K_h est une C^te si l'activité du solvant ne change pas

Dans ce cas, K_1 sera aussi c^te. A 20° C, K_1 est de l'ordre de 4.10^{-7}

Certains auteurs proposent pour la première C^te de dissociation de l'acide carbonique des chiffres complètement différents :

$K = 3{,}06.10^{-4}$ Müller et Lüber (Z. Anorg. Chem. - 190 - 427 - 1930 -)

$K = 2 .10^{-4}$ (à 10° C) Roughton (J. Am. Chem. Soc. 63 - 2930 - 1941-)

Il s'agit sans doute de la valeur K_t, C^te d'ionisation vraie de CO_3H_2, très peu utilisée

2) Valeurs numériques

On peut dresser un tableau des principaux résultats obtenus par différents chercheurs, soit sous forme de K_1 (tableau I), soit sous forme de pK_1 (tableau II).

Les auteurs anciens ne donnent que les valeurs des K_1, nous avons donc calculé les pK_1 à partir de leurs résultats. Inversement, quelques auteurs ne donnent que le pK_1.

---

(1) Les chiffres en caractères d'italique invitent à se reporter à l'index bibliographique

Tableau I donnant les valeurs de K_1

Température de C	1914 Michaelis et Rona (24)	1916 Kendall (29)	1916 Hasselbach (30)	1925 Hastings et Sendroy (49)	1927 Hastings Murray Sendroy	1933 Mc Innes et Belcher (63)	1935 Shedlowsky Mc Innes (69)	1935 Mc Innes Belcher (70)	1936 Kauko Mantere (73)	1939 Kauko Elo (98)	1943 Harned Davis (120) Mes.	1943 Harned Davis (120) Calc.	1946 Langelier ** (129)	1947 Kauko Komulainen (131)
0°					$2,22\ 10^{-7}$		$2,61.\ 10^{-7}$			$2,33,\ 10^{-7}$	2,638	2,647	$2,63.\ 10^{-7}$	$2,3.\ 10^{-7}$
5°											3,034	3,040		
10°							$3,34.\ 10^{-7}$				3,425	3,430		
12°5														$2,98.\ 10^{-7}$
15°											3,813	3,802		
18°					$3,11.\ 10^{-7}$				$3,12.\ 10^{-7}$					$3,11\ 10^{-7}$
20°							$4,05.\ 10^{-7}$				4,160	4,147		
22°	$4,4.\ 10^{-7}$													
25°		$3,5.\ 10^{-7}$	$4,27\ 10^{-7}$		$3,47.\ 10^{-7}$	$4,54.\ 10^{-7}$	$4,31.\ 10^{-7}$			$3,46.\ 10^{-7}$	4,447	4,452	$4,36\ 10^{-7}$	$3,47.\ 10^{-7}$
30°							$4,52.\ 10^{-7}$				4,712	4,710		
35°											4,905	4,914		
37°		$4,23.\ 10^{-7}$												
38°				$4,68.\ 10^{-7}$	$4,41.\ 10^{-7}$			$4,91\ 10^{-7}$						
40°							$4,85.\ 10^{-7}$ *				5,037	5,058		
45°											5,125	5,139		
50°							$5,05.\ 10^{-7}$ *				5,187	5,161	$5,01.\ 10^{-7}$	
60°							$5,08.\ 10^{-7}$ *							
70°							$5,00.\ 10^{-7}$ *							
75°													$5,01\ 10^{-7}$	
80°							$4,84.\ 10^{-7}$ *							
100°													$4,57.\ 10^{-7}$	

* Valeurs extrapolées par Larson-Buswell (1942) (113) ** Valeurs admises, mais non mesurées

TABLEAU II donnant le pK_1

pK_1 Température d° C	1914 Michaelis et Rona	1916 Kendall	1916 Hasselbach	1925 Hastings et Sendroy	1927 Hastings Murray Sendroy	1933 Mc Innes et Belcher	1935 Shedlowsky Mc Innes	1935 Mc Innes et Belcher	1936 Kauko Mantere	1939 Kauko Elo	1943 Hamed Davis Mes	1943 Hamed Davis Calc	1946 Langelier **	1947 Kauko Komulainen
0°					6,654		6,58 3			6,63 3	6,5787	6,577	6,58	6,64
5°											6,5170	6,527		
10°							6,47 6				6,4640	6,4647		
12,5														6,54
15°											6,4187	6,4179		
18°					6,50 8				6,50 6					6,51
20°							6,39 2				6,3809	6,3823		
22°	6,35 6													
25°		6,45 6	6,36 9		6,46 9	6,343	6,36 5			6,46 1	6,3519	6,3514	6,36	6,46
30°							6,34 5				6,3268	6,3269		
35°											6,3094	6,3085		
37°		6,37 4												
38°				6,32 9	6,35 5			6,309						
40°							6,31 4				6,2978	6,296		
45°											6,2902	6,2892		
50°							6,29 7				6,2851	6,2863	6,30	
60°							6,29 4							
70°							6,30 1							
75°													6,30	
80°							6,31 5							
100°													6,34	

On peut constater des variations notables : 3,46 à 4,54 10^{-7} à 25° , suivant les chercheurs .

3) Variation de K_1 avec la température

En 1939, Moore admet que chaque degré centigrade au-dessus de 25° C augmente K_1 (25°) de 0,25 % , ceci étant déduit des travaux de Mc Innes et Belcher (1933) *(64)* . (A vrai dire, ces auteurs opèrent à 25° C, mais ne parlent pas de la variation de K_1 avec la température)

Ce qui s'écrit $K_1(\theta) = K_1(25°) + 0,25 . 10^{-2} K_1 (\theta° - 25)$ avec $\theta > 25°$ C

Harned et Davis (1943) *(120)* expriment leurs résultats par la formule :

$\log K_1 = - \left(\frac{A}{T}\right) + D - CT$ dans laquelle T est la température absolue .

A, D, C, sont des constantes calculées à partir des données expérimentales :

$- \left(\frac{3404,71.}{T}\right) + 14,8435 - 0,032786 . T = \log K_1$

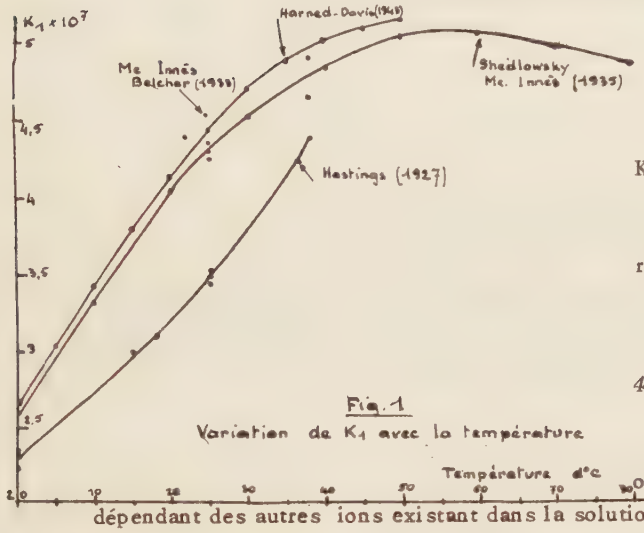


Fig. 1
Variation de K_1 avec la température

Nous avons reporté fig. 1 les différentes valeurs obtenues pour K_1 et pour différentes températures .

La valeur de K_1 semble passer par un maximum pour une température de 55° C .

4) Définition de K'_1 . Action de la force ionique :

La loi d'action de masse s'applique, en fait, aux activités qu'on obtient en multipliant les concentrations par un coefficient d'activité f, dépendant des autres ions existant dans la solution , si bien que l'on a :

$$K_1 = \frac{[\overset{+}{H}] . [\overset{-}{CO_3H}]}{[CO_3H_2 + CO_2]} \frac{f_H . f_{CO_3H}}{1}$$

Pour simplifier les calculs, on utilise souvent la constante apparente :

$$K'_1 = \frac{[\overset{+}{H}] . [\overset{-}{CO_3H}]}{[CO_3H_2 + CO_2]}$$

La notion d'activité étant récente, les auteurs anciens donnent une valeur de K'_1 au lieu de K_1 .

Il est à remarquer que K'_1 tend vers K_1 pour les solutions infiniment diluées, parce que les coefficients d'activité tendent alors vers un, et actuellement, on détermine K_1 par extrapolation, à partir des valeurs de K'_1 , relatives à diverses concentrations .

Nous avons la relation :

$K_1 = K'_1 . f_{\overset{+}{H}} . f_{\overset{-}{CO_3H}}$ ou $pK'_1 = pK_1 + \log f_{\overset{+}{H}} + \log f_{\overset{-}{CO_3H}}$

K_1 est la constante de dissociation vraie .

Calcul des coefficients d'activité :

La théorie simplifiée de Debye-Hückel conduit aux formules suivantes valables pour l'eau:

$\log f = - 0,504 \, Z_i^2 \sqrt{\mu}$ à 20° C

$\log f = - 0,489 \, Z_i^2 \sqrt{\mu}$ à 0° C

μ est la force ionique $= 1/2 \sum C_i Z_i^2$

C_i et Z_i sont respectivement la « concentration moléculaire » et la « valence électrolytique » de l'ion considéré.

La plupart des auteurs (Langelier, Kauko-Komulainen) simplifient l'expression et utilisent :

$$\log f = 0{,}5\ Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

Pour que cette formule soit utilisable, il est nécessaire que les concentrations C soient inférieures à 0,01.

Pour des valeurs plus grandes, il faudra tenir compte du minimum de la distance d'approche des ions a_i : on admet que le rayon a_i de la sphère de protection est égal au diamètre de l'ion. (a_i est aussi appelé « *rayon ionique en solution* »).

Pour les solutions aqueuses :

$$\log f = - \frac{0{,}504\ Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}327\ a_i \sqrt{\mu}} \qquad \text{à } 20^\circ\ C$$

$$\log f = - \frac{0{,}489\ Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}339\ a_i \sqrt{\mu}} \qquad \text{à } 0^\circ\ C \quad (a_i \text{ en } \mathring{A})$$

Pour un sel formé de plusieurs ions, on définit le coefficient moyen d'activité, f_S, par additivité des log; il est encore de la forme :

$$\log f_S = - \frac{AZ^2 \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}}$$

a étant la valeur moyenne des différents a_i

Cette formule explique les corrections de « salinité » fréquemment utilisées pour le calcul des constantes K'_1 et K'_2. Gronwall, La Mer et Sandved ont effectué un calcul plus complet pour obtenir le coefficient d'activité, mais étant données les faibles concentrations des substances dissoutes dans les eaux potables, nous n'aurons pas à faire pratiquement intervenir ces calculs.

Calcul de K'_1 :

Dans un but d'extrapolation, Mc Innes et Belcher *(63)* avaient proposé en 1933, la relation linéaire :

$$pK'_1 = pK_1 - K\,\mu \qquad (1)$$

avec : K = 0,119, obtenu à partir de données expérimentales. Mais la constante K'_1 de cesauteurs n'est pas la même constante que celle considérée précédemment. Elle est définie par :

$$pK'_1 = pK_1 - \log \frac{f_{Cl}}{f_{CO_3H}}$$

et due à l'utilisation d'une cellule du type : Ag/ AgCl, CO_3HK, KCl, CO_2 (dissous)/ verre/ tampon + KCl AgCl / Ag qui fait intervenir l'activité de Cl^-.

Cependant, beaucoup d'auteurs ont déformé la relation (1), puis l'ont utilisée pour la constante K'_1, définie par :

$$pK'_1 = pK_1 + \log f_H + \log f_{CO_3H}$$

ce qui a donné :

$$pK'_1 = pK_1 - 0{,}119 \sqrt{\mu} \qquad (2)$$

(μ a été, de plus, remplacé par $\sqrt{\mu}$)

Il y a là une double erreur et une confusion regrettable.

En 1942, Larson et Buswell *(113)* ont fait remarquer que la relation (2) était « *contraire aux données de l'expérience* ». La correction proposée était :

$$pK'_1 = pK_1 - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}4 \sqrt{\mu}}$$

ce qui revient à appliquer l'équation de Debye-Hückel simplifiée. En utilisant un coefficient moyen d'activité :

$$\log f_{CO_3H} = \log f_H = - \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1+0,327\ a\sqrt{\mu}}$$

a : rayon ionique moyen

on est conduit à :

$$pK'_1 = pK_1 + \log f_{CO_3H} + \log f_H = pK_1 - \frac{\sqrt{\mu}}{1+0,327\ a\sqrt{\mu}}$$

En fait, à force ionique égale, les coefficients d'activité varient avec la nature des sels dissous, comme le montrent bien les expériences de Walker, Bray et Johnston (1927) *(54)*, dans le cas des bicarbonates de K, Na et Li

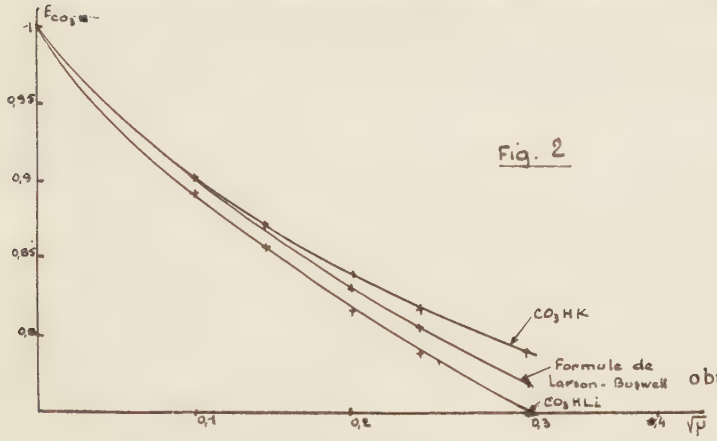


Fig. 2

		f_{CO_3H}		
μ	$\sqrt{\mu}$	K	Na	Li
0,00	0,00	1,00	1,00	1,00
0,01	0,1	0,904	0,901	0,896
0,02	0,14	0,876	0,871	0,862
0,04	0,2	0,843	0,835	0,819
0,06	0,245	0,821	0,810	0,790
0,10	0,316	0,790	0,773	0,747

Sur la fig. 2, nous avons représenté les résultats extrêmes obtenus par ces auteurs

Si nous traduisons les chiffres ci-dessus par une équation semblable à celle de Debye-Hückel, nous aurons :

pour K : $\log f_{CO_3H} = - \frac{0,504\sqrt{\mu}}{1+1,8\sqrt{\mu}}$ d'où : $a = \frac{1,8}{0,327} = 5,5$

pour Na : $\log f_{CO_3H} = - \frac{0,504\sqrt{\mu}}{1+1,5\sqrt{\mu}}$ d'où : $a = \frac{1,5}{0,327} = 4,6$

pour Li : $\log f_{CO_3H} = - \frac{0,504\sqrt{\mu}}{1+0,8\sqrt{\mu}}$ d'où : $a = \frac{0,8}{0,327} = 2,5$

Ces résultats sont peu satisfaisants, puisque l'on a établi, d'autre part, que les «rayons ioniques en solution» sont :

pour K : a = 1,24 Å pour Na : a = 1,83 Å pour Li : a = 2,36 Å

En supposant $f_H = f_{CO_3H}$, nous avons aussi représenté figure 2 la courbe qui traduit l'équation de Larson-Buswell : elle correspond à peu près aux valeurs observées avec CO_3HNa.

Ces données ne permettent malheureusement pas de prévoir la valeur des coefficients d'activité rencontrés en présence des sels de Ca; cependant, une telle lacune n'a pas une très grande importance dans le calcul des constantes de dissociation de l'acide carbonique, dont les variations avec la force ionique sont relativement faibles.

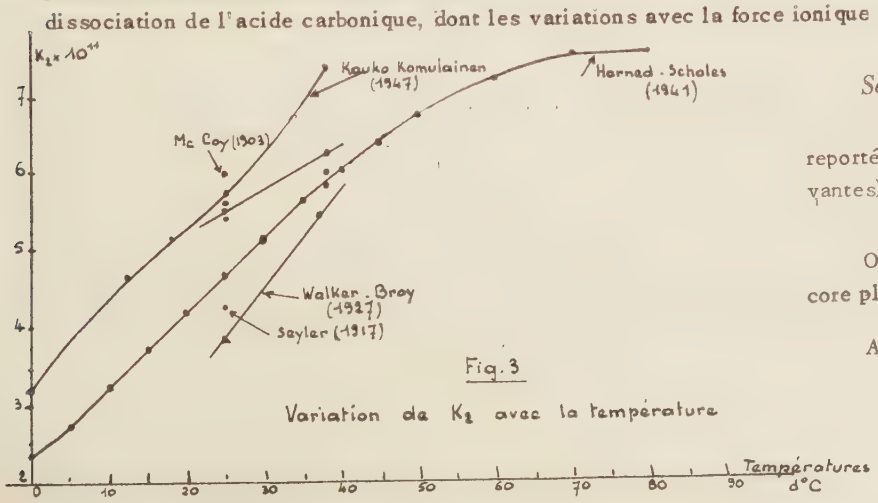


Fig. 3

Variation de K_2 avec la température

Seconde constante de dissociation :

1) Valeurs numériques : Elles sont reportées dans les tableaux III et IV (voir pages suivantes)

On peut remarquer que cette constante est encore plus mal déterminée que la précédente.

A 25° C, sa valeur est comprise entre :

$3,9 \cdot 10^{-11}$ et $6 \cdot 10^{-11}$

Tableau III donnant les valeurs de K_2

Températures d° C	1903	1909	1917	1925	1927	1933-35	1936	1937	1941	1947
	Mc Coy *(11)*	Stieglitz *(16)*	Seyler Lloyd *(34)*	Hastings Sendroy *(49)*	Walker Bray Johnston *(54)*	Mc Innes Belcher (63. 70)	Kauko Mantere *(73)*	Kauko Airola *(83)*	Harned Scholes *(108)*	Kauko Komulainen *(131)*
0°								$3,19 . 10^{-11}$	$2,36\ 10^{-11}$	$3,16 . 10^{-11}$
5°									$2,77\ 10^{-11}$	
10°									$3,24 . 10^{-11}$	
12° 5										$4,68\ 10^{11}$
15°									$3,71 . 10^{-11}$	
18°							$5,16 . 10^{-11}$			$5,13\ 10^{11}$
20°									$4,20 . 10^{-11}$	
22°										
25°	$6,10 . 10^{11}$	$5,4 . 10^{-11}$	$4,3 . 10^{-11}$	$5,51 . 10^{-11}$	$3,85 . 10^{-11}$	$5,61 . 10^{11}$		$5,73 . 10^{-11}$	$4,69\ 10^{11}$	$5,62 . 10^{11}$
30°									$5,13 . 10^{11}$	
35°									$5,62 . 10^{-11}$	
37°					$5,46 . 10^{-11}$					
38°				$6,03\ 10^{-11}$		$6,25 . 10^{11}$		$7,35 . 10^{-11}$	$5,86 . 10^{-11}$	$7,41 . 10^{-11}$
40°									$6,03 . 10^{-11}$	
45°									$6,38 . 10^{-11}$	
50°									$6,73 . 10^{-11}$ *	
60°									$7,20 . 10^{-11}$	
70°									$7,51 . 10^{-11}$	
75°										
80°									$7,55 . 10^{-11}$	
100°										

* Valeurs extrapolées par Larson-Buswell (1942) *(113)* Fuchs a trouvé $K_2 = 3,3 . 10^{-11}$ à 20° ($pK_2 = 10,48$)

TABLEAU IV donnant le pK_2

Températures d° C	1903	1909	1917	1925	1927	1933-35	1936	1937	1941	1947
	Mc Coy	Stieglitz	Seyler Lloyd	Hastings Sendroy	Walker Bray Johnston	Mc Innes Belcher	Kauko Mantere	Kauko Airola	Harned Scholes	Kauko Komulainen
0°								10,49 6	10,625	10,50
5°									10,557	
10°									10,490	
12° 5										10,33
15°									10,430	
18°							10,28 7			10,29
20°									10,377	
22°										
25°	10,22	10,26 7	10,36 6	10,25 9	10,41 4	10,25 1		10,24 2	10,329	10,24
30°									10,290	
35°									10,250	
37°					10,26 3					
38°				10,21 9		10,20 4		10,13 4		10,13
40°									10,220	
45°									10,195	
50°									10,172	
60°										
70°										
75°										
80°										
100°										

2) Variation de K_2 avec la température

Moore (1939) indique que chaque degré centigrade, au-dessus de 25° C, augmente K_2 de 0,58 °/₀

Soit $K'_2 = K_2 + 0,58\ 10^{-2} K_2 (t - 25)$

En 1941, Harned-Scholes donnent pour variation :

$$\log K_2 = -\frac{2902,39}{T} + 6,498 - 0,02379\ T$$

3) Action de la force ionique :

Les crochets représentent toujours des concentrations :

$$K_2 = \frac{[H^+]\ [CO_3^{--}]}{[CO_3\ H^-]} \cdot \frac{f_H\ f_{CO_3}}{f_{CO_3H}} = K'_2 \cdot \frac{f_H\ f_{CO_3}}{f_{CO_3H}}$$

Les théories précédemment exposées permettent de calculer les coefficients d'activité. En fait, certains auteurs ont utilisé la relation :

$$pK'_2 = pK_2 - 0,382\ \sqrt{\mu} \qquad (25° C)$$

Comme pour K'_1, il y a confusion due à une similitude de notation, et utilisation d'une relation fausse.

Cette formule n'est applicable que dans le cas particulier de la méthode de calcul de Mc Innes et Belcher.

Larson et Buswell *(113)* (1942) trouvent que la relation :

$$pK'_2 = pK_2 - 1,382\ \sqrt{\mu}$$ aurait été plus conforme aux données de l'expérience.

En 1941, Harned-Scholes font intervenir la théorie de Debye-Hückel dans les calculs des rapports des coefficients d'activité.

Ces auteurs écrivent :

$$\log \frac{f_H\ f_{CO_3}}{f_{CO_3H}} = -\frac{2u\sqrt{\mu}}{1 + A\sqrt{2\ \mu}}$$

A est pris égal à 1, ce qui correspond, d'après Harned et Scholes, à une distance d'approche des ions de 4 Å environ.

u est aussi pris égal à 1. Cependant, au dénominateur, intervient $\sqrt{2\ \mu}$ au lieu de $\sqrt{\mu}$, sans que nous en sachions la raison

Ce qui a conduit Larson-Buswell à proposer :

$$pK'_2 = pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + 1,4\sqrt{\mu}}$$

C'est aussi la relation utilisée par Dye, en 1952 *(140)*

Nous en donnerons la justification suivante

En première approximation, f_H est égal à f_{CO_3H}

$$\log \frac{f_H\ f_{CO_3}}{f_{CO_3H}} \# \log f_{CO_3}$$

$$\log f_{CO_3} = \frac{-0,504\ Z^2\sqrt{\mu}}{1 + 0.327\ a\sqrt{\mu}} \# \frac{-2\sqrt{\mu}}{1 + A\sqrt{\mu}} \quad (\text{puisque } Z = 2)$$

A est fonction des dimensions des ions en solution

Voici les résultats donnés par Walker , Bray et Johnston en 1927 , pour les carbonates de K, Na, Li .

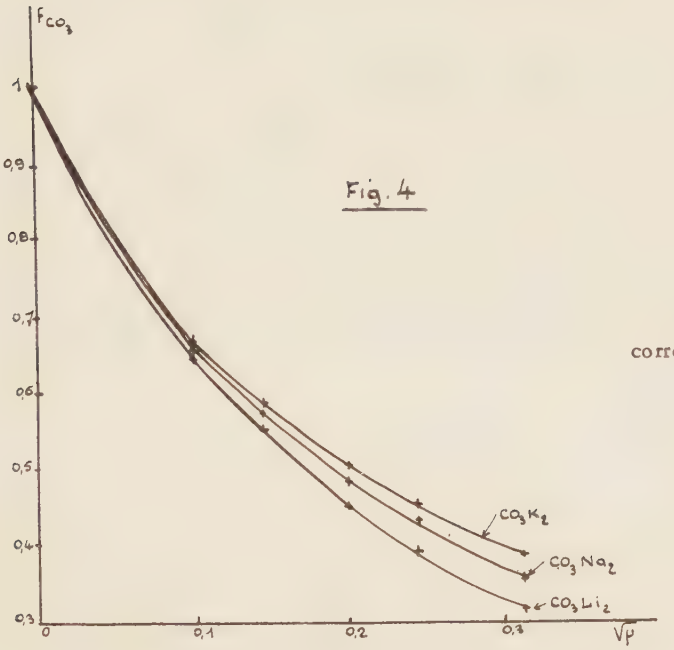


Fig. 4

μ	$\sqrt{\mu}$	f_{CO_3} K	Na	Li
0,00	0,00	1,00	1,00	1,00
0,01	0,1	0,667	0,658	0,646
0,02	0,14	0,589	0,575	0,552
0,04	0,2	0,503	0,485	0,451
0,06	0,245	0,453	0,431	0,389
0, 10	0,316	0,389	0,356	0,312

Nous avons traduit ces variations par des courbes (fig. 4) , qui correspondent à peu près aux équations :

pour K : $\log f_{CO_3} = \dfrac{-2\sqrt{\mu}}{1+1,8\sqrt{\mu}}$

pour Na : $\log f_{CO_3} = \dfrac{-2\sqrt{\mu}}{1+1,4\sqrt{\mu}}$

pour Li : $\log f_{CO_3} = \dfrac{-2\sqrt{\mu}}{1+0,8\sqrt{\mu}}$

L'expression de Larson-Buswell correspond bien à une valeur moyenne du coefficient d'activité de CO_3^{--}

Rappelons que les valeurs expérimentales des coefficients d'activité de CO_3H^- conduisaient sensiblement aux mêmes dénominateurs et que l'introduction des valeurs connues des rayons ioniques en solution dans l'équation de Debye-Hückel fournissait des résultats absolument opposés .

II - CONSTANTE D'IONISATION THERMODYNAMIQUE DE L'EAU

Quel que soit son degré de purification, l'eau possède une conductibilité résiduelle attribuée, en général, à la dissociation :

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Si l'on applique la loi d'action de masse à cet équilibre, on a :

$$(H^+) \cdot (OH^-) = K(H_2O)$$

L'activité des molécules d'eau est égale à leur concentration , qui n'est guère altérée par la très faible quantité d'eau dissociée .

Et l'on écrit : $$(H^+) \cdot (OH^-) = K_w$$

Variation de K_w avec la température :

Cette constante varie considérablement avec la température . Voici les résultats trouvés ou admis par différents auteurs :

t° C	K_w
0	$0,12 \cdot 10^{-14}$
10	0,30 «
18	0,60 «
25	1,05 «
50	5,63 «

Langelier *(74)*

t° C	pK_w
0	14,94
25	14,00
50	13, 26
75	12, 70
100	12, 30

Moore *(102)*

t° C	K_w
0	0,116
18	0,593
25	1

Harned-Hammer *(1933) (64)*

t° C	K_w
0	$0,115 \cdot 10^{-14}$
10	0,298 «
20	0,681 «
25	1,008 «
30	1,460 «
40	2,916 «
50	5,469 «
60	9,637 «

Harned et Cook (1937)(78) proposent comme *Equation de variation avec la température :* $\log K_w = -\dfrac{4787,3}{T} - 7,1321 \log T - 0,010365\, T + 22,801$

On a reporté ces différentes valeurs sur la figure 5 (page suivante)

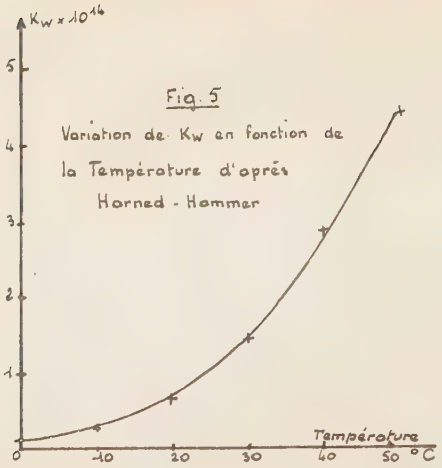


Fig. 5
Variation de Kw en fonction de la Température d'après Harned - Hammer

Action de la force ionique sur la C^te apparente :

La constante K_w est définie par :

$$K_w = \frac{f_H \cdot f_{OH}}{a_{OH_2}} \quad [H] . [OH]^*$$

Pratiquement, on utilise :

$$K'_w = [H] . [OH]$$

d'où :

$$pK'_w = pK_w + \log \frac{f_H \cdot f_{OH}}{a_{OH_2}}$$

K'_w est donc fonction de la force ionique .

Harned et Cook ont trouvé, de façon empirique :

$$\log \frac{f_H \cdot f_{OH}}{a_{OH_2}} = \frac{-2u\sqrt{\mu}}{1 + A\sqrt{2\mu}} + B\mu + C\mu^{3/2}$$

avec :

$$u = 1{,}8143 . 10^6 (DT)^{-3/2}$$

$$A = a . 35{,}57 (DT)^{-1/2}$$

$$D = 78{,}54 \left[1 - 0{,}0046 (t-25) + 0{,}0000088 (t-25)^2 \right]$$

$$B = b_o + b_1 t$$

$$C = c_o + c_1 t$$

t étant la température en d° C , T étant la température en d° K

a, b_o, b_1, c_o, c_1 étant des constantes fonction du corps en solution .

De manière plus simple, on écrit , plus souvent : (Harned , Dye , etc...)

$$pK'_w = pK_w - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}4\sqrt{\mu}}$$

ou : (Kolthoff et Rosenblum - 1937) *(85)*

$$pK'_w = pK_w - 0{,}5\sqrt{\mu} + 0{,}58\,\mu$$

Ces deux expressions conduisent d'ailleurs à des résultats notablement différents, comme le montre clairement la figure 6 .

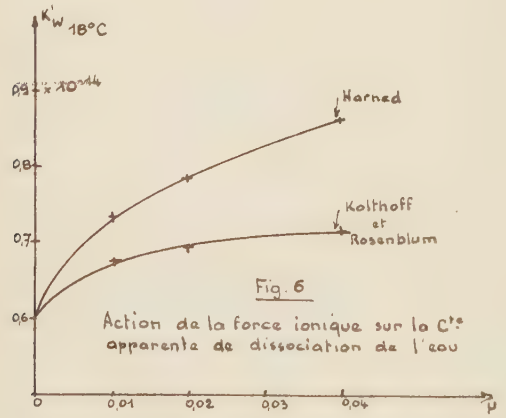


Fig. 6
Action de la force ionique sur la C^te apparente de dissociation de l'eau

III - PRODUIT DE SOLUBILITE DU CARBONATE DE CALCIUM

Une solution de CO_3Ca est fortement ionisée :

$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_3^{--} + Ca^{++}$$

En appliquant la loi d action de masse à la dissociation de CO_3Ca en solution, il vient :

$$\frac{(CO_3^{--})\,(Ca^{++})}{(CO_3Ca)} = C^{te} = K \quad (C^{te} \text{ de dissociation de } CO_3Ca)$$

ou

$$(CO_3^{--})\,(Ca^{++}) = K\,(CO_3Ca)$$

En présence de CO_3Ca en excès, on admet, en général, que la valeur de (CO_3Ca) est fixée , à chaque température, par l équilibre entre la phase solide et le liquide .

* Hamed et Cook utilisent la notation a_{OH_2} pour désigner l'activité de l'eau.

Puisque(CO_3Ca) = C^{te}, on aura :

$$(CO_3^{--})\ (Ca^{++}) = C^{te} = K_S \text{ (produit de solubilité ou produit ionique)}$$

Il faut noter que (CO_3Ca) dépend de la nature physique de la phase solide . Il s'ensuit que K_s varie

1°) avec la forme cristalline : on a trouvé des solubilités légèrement différentes pour les diverses variétés de carbonate de calcium .

Voici les résultats fournis par Kendall, en 1913 *(22)*

Temp.	calcite mg/l	aragonite mg/l	CO_3Ca précipité
25° C	14,3	15,28	14,45

Nous donnons ces chiffres à titre d'indication, car les difficultés de mesure de solubilité de CO_3Ca sont absolument incompatibles avec une telle précision .

2°) avec la grosseur des cristaux : la taille des cristaux de CO_3Ca variant avec le temps, la solubilité sera fonction de la durée du contact entre les différentes phases .

Cependant, ces différences de solubilité sont faibles ; on n'en tient pas compte, en général .

Voici quelques valeurs fournies par la littérature :

16° C	Bodländer (1900) *(10)* (d'après les résultats de Schlösing *(1)*)	$K_S = 2,14.10^{-9}$
	Stieglitz (1909) *(16)*	$K_S = 1,26.10^{-8}$
	Massink	$K_S = 1,31.10^{-8}$
	Mc Coy (1911) *(19)*	$K_S = 1,01.10^{-8}$
	Kolthoff (d'après les résultats de Schlösing) *(1)*	$K_S = 1,06.10^{-8}$
25° C	Mc Coy (1911) *(19)*	$K_S = 0,93.10^{-8}$
15° C	Johnston-Williamson (1916) *(28)*	$K_S = 0,99.10^{-8}$
	Tillmans *(20)*	$K_S = 1,6 .10^{-8}$
25° C	Osaka (1922) *(41)*	$K_S = 0,724.10^{-8}$
22° C	Kolthoff	$K_S = 1,2 .10^{-8}$
25° C	Frear-Johnston (1929) *(56)* (valeur adoptée par LANGELIER en 1936, , FRANQUIN (1939) etc...	$K_S = 0,48.10^{-8}$
20° C	Bihet (1945) *(126)*	$K_S = 0,52.10^{-8}$
25° C	Pourbaix (1945) *(127)*	$K_S = 0,535.10^{-8}$

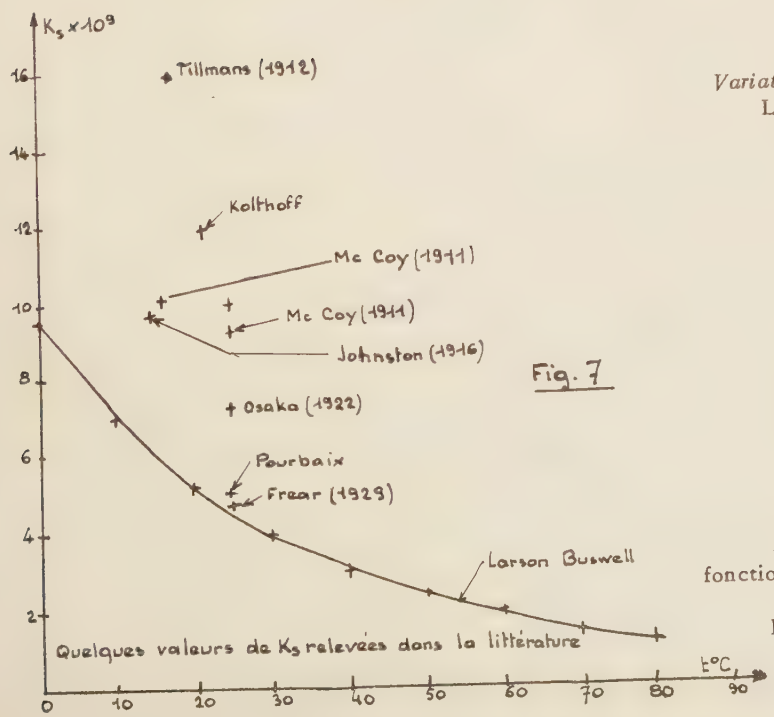


Fig. 7

Variations du coefficient de solubilité avec la température

Larson-Buswell (1942) (113) préconisent :

t° C	K_S
0	$0,95.10^{-8}$
10	0,707.«
20	0,525.«
30	0,403 «
40	0,306 «
50	0,237 «
60	0,183 «
70	0,138 «
80	0,106 «

Johnston et Williamson proposaient, comme variation en fonction de la température :

$$\log K'_S = -8,087 - 0,006\ t$$

On a reporté ci-contre (fig.7) ces différentes valeurs

Produit de solubilité apparent :

Si l'on remplace les activités par les concentrations (variables habituellement utilisées) on posera :

$$[CO_3^{--}]\ [Ca^{++}] = K'_S \qquad (K'_S \text{ ne sera évidemment plus une constante})$$

On a : $(CO_3^{--})\ (Ca^{++}) = [CO_3^{--}]\ f_{CO_3}\ [Ca^{++}]\ f_{Ca}$

d'où $$K_S = K'_S \cdot f_{CO_3} \cdot f_{Ca}$$

soit, si l'on préfère : $$pK'_S = pK_S + \log f_{Ca} + \log f_{CO_3}$$

La théorie de Debye-Hückel donne la formule générale :

$$-\log f_i = \frac{0{,}504\ Z_i^2\ \sqrt{\mu}}{1+0{,}327\ a\sqrt{\mu}} \qquad \text{à } 20^\circ\ C$$

Pour simplifier, a est la moyenne des rayons ioniques de CO_3^{--} et Ca^{++}

$Ca^{++} \rightarrow 3{,}07\ \mathring{A}$

$CO_3^{--} \rightarrow 2{,}56\ \mathring{A}$ d'où : $a = 2{,}8\ \mathring{A}$

On a alors : $$\log f_{Ca} = \log f_{CO_3} = -\frac{0{,}504 \times 4\ \sqrt{\mu}}{1+0{,}92\sqrt{\mu}}$$

ce qui donne : $$pK'_S = pK_S - \frac{4{,}03\ \sqrt{\mu}}{1+0{,}92\sqrt{\mu}}$$

Valeurs pratiques :

Les variations de K'_S avec la force ionique ont une grande importance. Autrefois, on n'en tenait pas compte et on confondait K_S et K'_S, ce qui a conduit aux valeurs trop élevées exposées au paragraphe précédent. Langelier (1936) *(74)* et Franquin et Marécaux (1939) *(101)* se contentent de la formule simplifiée :

$$pK'_S = pK_S - 4\sqrt{\mu}$$

Cette approximation est critiquée par Larson-Buswell (1942) *(113)*, qui préfèrent :

$$pK'_S = pK_S - \frac{4\sqrt{\mu}}{1+3{,}9\sqrt{\mu}}$$

Par contre, Bihet (1945) aboutit à :

$$pK'_S = pK_S - \frac{4{,}04\ \sqrt{\mu}}{1+0{,}82\sqrt{\mu}} \quad (20^\circ\ C)$$

Hastings, Murray et Sendroy donnent à 38° C :

$$pK'_S = 8{,}58 - \frac{4{,}94\sqrt{\mu}}{1+1{,}61\sqrt{\mu}}$$ qui résume leurs essais.

Enfin, Pourbaix (1945) : $$pK'_S = pK_S - 2{,}21\ \sqrt{\mu}\ \ (25^\circ\ C)$$

N'oublions pas de rappeler que Walker, Bray et Johnston ont mesuré (voir page 11) les coefficients d'activité de CO_3^{--}.

En admettant : $f_{Ca} = f_{CO_3}$, nous déduisons de leurs mesures :

$$pK'_S = pK_S - \frac{4\sqrt{\mu}}{1+1{,}8\sqrt{\mu}}$$ pour le carbonate de potassium

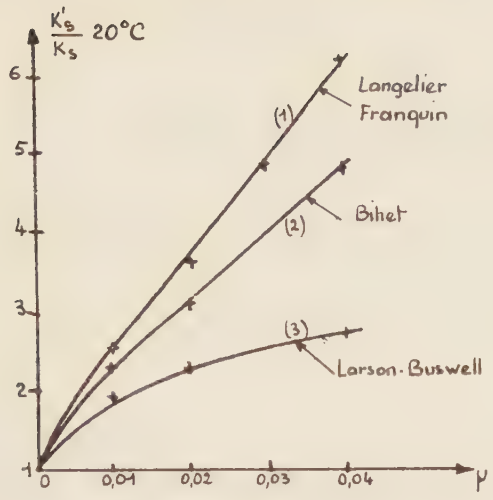


Fig. 8

$$pK'_s = pK_s - \frac{4\sqrt{\mu}}{1+1{,}4\sqrt{\mu}}$$ pour le carbonate de sodium.

$$pK'_s = pK_s - \frac{4}{1+0{,}8\sqrt{\mu}}$$ pour le carbonate de lithium.

Sur la fig. 8, nous montrons comment varie le rapport K'_s/K_s en fonction de la force ionique.

La courbe (1) traduit la formule utilisée par Langelier et Franquin-Marécaux.
La courbe (2) traduit la formule utilisée par Bihet.
La courbe (3) « « « Larson-Buswell

Nous pouvons en dégager deux observations essentielles :

1°) La variation du produit de solubilité « apparent » en fonction de la force ionique, est considérable et ne devra jamais être négligée.

2°) Cette variation est mal connue : pour une force ionique de 0,03, Langelier ou Franquin trouveraient un résultat deux fois plus grand que Larson et Buswell, s'ils partaient de la même valeur de la constante K_s.

CONCLUSION - Elle nous sera inspirée par l'opinion de Langelier, formulée en 1942, à la suite des travaux de Larson-Buswell :

- les formules de correction de « salinité » semblent varier avec chaque auteur ; cela n'a guère d'importance, puisque la constante K_s est, elle-même, mal connue.
- il n'est pas nécessaire d'avoir recours à la précision de formules mathématiques, qui ne semblent pas toujours confirmées par l'expérience.

÷
÷ ÷
÷

E T U D E

du

SYSTEME CHAUX-CARBONATE de CALCIUM-BICARBONATE-GAZ CARBONIQUE

en

SOLUTION AQUEUSE

En 1878, Schlösing *(1)* publia un ouvrage sur la « solubilisation du carbonate de calcium par CO_2 » , qui devait servir de point de départ à de nombreux chercheurs, pour la détermination du CO_2 « équilibrant» et « agressif » . Expérimentalement, il avait établi qu'en envoyant un mélange de gaz carbonique et d'air dans une solution aqueuse de carbonate de Ca, contenant la phase solide CO_3Ca en excès, on constatait la formation de bicarbonate soluble, proportionnellement à la pression partielle du gaz carbonique .

En appelant :

x, la pression partielle du CO_2 dans le mélange gazeux;

y, la moitié du CO_2 du bicarbonate,

K_o et m , des constantes ,

il montre que l'on a : $x^m = K_o\, y$

D'après Van't Hoff (1886) , on peut transformer cette formule, et remplacer la pression partielle de CO_2 par la teneur en CO_2 libre de l'eau ,

d'où : $$[(CO_3H)_2\,Ca]^{2,56} = K_1\,[CO_2]$$

Pour les solutions fortement diluées, l'exposant est égal à 3 , car on peut supposer complète la dissociation ionique .

En fait, si α est le degré de dissociation, l'exposant général est $(2\,\alpha + 1)$. Bodländer (1900) *(10)* a donné à cette formule la forme suivante :

$$[CO_3H] = 12{,}69\ \sqrt[3]{K_2\,[CO_2]}$$

Treadwell et Reuter *(5)* ont tenté de préciser l'équilibre, en introduisant du CO_2 dans un lait de chaux, mais leurs résultats furent différents de ceux de Schlösing . De l'eau distillée était saturée avec de la chaux et du gaz carbonique, jusqu'à ce que la pression partielle, au-dessus de la solution, soit de 1 atm. La chaux se transformait d'abord en carbonate amorphe, qui se dissolvait dans l'eau contenant du CO_2 sous forme de bicarbonate. Pour obtenir des pressions partielles de CO_2 plus faibles, les auteurs remplaçaient une partie du CO_2 par de l'air . Il y avait alors un dépôt de CO_3Ca, qui augmentait quand la pression partielle de CO_2 diminuait . L'équilibre était atteint en une semaine .

Résultats obtenus (à 16° C)

Pression part. CO_2 (phase gazeuse)		CO_2 total solution	calcium tot. exprimé en :			CO_2 libre	*
mm de Hg	atm	mg/l	Ca mg/l	CO_3Ca mg/l	$(CO_3H)_2Ca$ mg/l	mg/l	pH
760	1	2587	462	1156	1872	1574	6 1
67 9	0 089	2587	462	1156	1872	«	«
45,9	0,0604	1817	433	1083	1755	863	6 27
41,4	0,0545	1396	394	986	1597	528	6,51
16,6	0,0218	1321	380	951	1540	485	6,54
14,4	0,0189	1157	368	921	1492	347	6,67
13,1	0,0172	967	329	822	1331	243	6,77
6,0	0,0079	823	308	771	1249	145	6,97
3,1	0,0041	493	203	507	821	47	7,28
1,9	0,0025	353	147	368	595	29	7,35
0,6	0,0008	214	99	248	402		
0,0	0,000.	211	95	238	385		

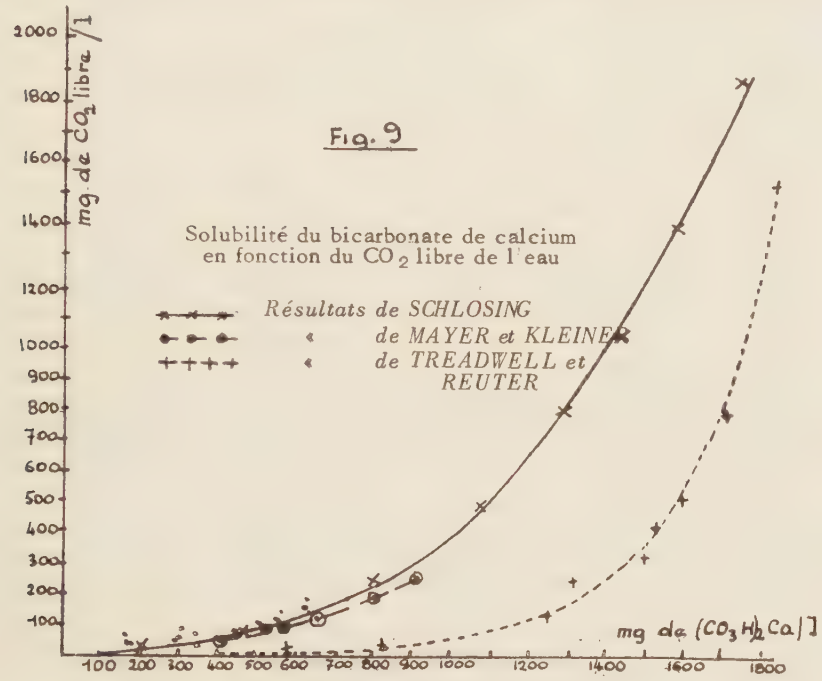
* Le pH n'a pas, évidemment, été fourni par les auteurs . Nous l'avons calculé à partir des concentrations de

bicarbonate et de CO_2 libre, ; en supposant que tout le calcium se trouve sous forme de bicarbonate (supposition d'ailleurs justifiée) . On peut calculer $[\overset{+}{H}]$ par :

$$K_1 = \frac{(\overset{-}{CO_3}H)(\overset{+}{H})}{(CO_3H_2)} \quad \text{soit } pH = pK_1 + \log \frac{(\overset{-}{CO_3}H)}{(CO_3H_2)}$$

Ces résultats n'indiquent pas que le « CO_2 libre » a une valeur proportionnelle au cube de la concentration en bicarbonate . Nous verrons plus loin qu'ils ne cadrent pas non plus avec les mesures que nous avons effectuées, mais ils méritaient d'être signalés : leur inexactitude montre les difficultés que l'on peut rencontrer au cours des dosages de CO_2.

Les essais furent repris par Mayer et Kleiner *(13)* qui firent agir de l'eau contenant du CO_2 sur du « spath calcaire » . Leurs résultats confirmèrent ceux de Schlösing . Ils sont représentés fig. 9 .



Mais, c'est en 1912, que commencèrent avec Tillmans et Heublein *(20)*, les travaux importants, avec application au traitement des eaux .

Méthode de TILLMANS et HEUBLEIN

Le travail de ces auteurs est, avant tout, expérimental . Il a permis de vérifier la formule donnée par Schlösing , et retrouvée théoriquement par Van t'Hoff.

Tillmans et Heublein mélangeaient de l'eau contenant du CO_2 avec de la poudre de marbre en excès (méthode préconisée par Heyer *(6)* (en 1898) , et attendaient que l'équilibre soit atteint .

L'analyse des échantillons fournissait les valeurs , à l'équilibre :

a) du « CO_2 semi-combiné » , soit, par définition 1/2 $[\overset{-}{CO_3}H]$

b) du « CO_2 combiné » soit, par définition : 1/2 $[CO_3\overset{-}{H}] + [\overset{=}{CO_3}]$,

Cette notation n'est pas absolument logique.
On peut admettre, cependant, que le bicarbonate est susceptible de se dissocier facilement en acide carbonique et carbonate, en quantités égales . Il y aura donc, dans le bicarbonate, la moitié du CO_2 à l'état semi-combiné et la moitié à l'état combiné .
Dans le domaine exploré par Tillmans, la teneur en CO_2 combiné est, par suite de cette définition, très proche de celle en CO_2 semi-combiné .
L'introduction d'un vocabulaire aussi subtil n'a pas manqué de créer une certaine confusion et de retarder la compréhension des phénomènes d'attaque de CO_3Ca.
De plus, l'expression allemande « gebundene Kohlensäure » est traduite en français par CO_2 « semi-combiné » traduction qui ne semble pas très heureuse .

c) du CO_2 « libre »

Si l'on ajoute au CO_2 libre, la somme du CO_2 semi-combiné et du CO_2 combiné, on obtient le CO_2 total, que l'on peut aussi doser à titre de vérification .

Le dosage de CO_2 libre s'effectuait par addition d'une solution de soude titrée, en présence de phtaléine du phénol qui vire, pensait Tillmans, à pH = 8,3 .
Les déterminations de CO_2 semi combiné et combiné, s'opéraient par dosage à l'acide, en présence de méthyl orange et de phénolphtaléine , le cas échéant, (solutions dont le pH est supérieur à 8,3).
Cette méthode suppose que les deux acidités carboniques sont indépendantes l'une de l'autre et que l'une des acidités est rigoureusement neutralisée au moment du virage de la phtaléine, ce qui n'est pas absolument exact.

Les résultats, qui confirmaient ceux de Schlösing, furent traduits par une courbe : CO_2 libre en fonction de CO_2 semi-combiné .

Voici, pages suivantes , la table et la courbe de Tillmans, établies à 17° C .

Table de TILLMANS

CO_2 semi-combiné mg/l	TAC	CO_2 équilibr. mg/l	pH d'équilibr.	CO_2 semi-combiné mg/l	TAC	CO_2 équilibr. mg/l	pH d'équilibre
5	1,1	0	9,9	107,5	24,4	32, 3	7,19
15	3,4	0,25	8,44	110	25	35	7,16
17, 5	4	0,40	8,31	112,5	25,6	37,8	7,14
20	4,5	0,50	8,26	115	26,1	40,75	7,12
22,5	5	0,60	8,23	117,5	26,7	43,8	7,10
25	5,7	0,75	8,19	120	27,3	47	7,07
27,5	6,3	0,90	8,16	122,5	27,9	50,2	7,05
30	6,8	1	8,14	125	28,4	54	7,03
32,5	7,4	1,20	8,10	127,5	29	57,4	7,01
35	8	1,40	8,07	130	29,6	61	6,99
37,5	8,5	1,60	8,04	132,5	30,1	64,7	6,98
40	9,1	1,75	8,02	135	30,7	68,5	6,96
42,5	9,7	2,10	7,97	137,5	31,3	72,3	6,95
45	10,2	2,40	7,94	140	31,8	76,4	6,93
47,5	10,8	2,70	7,91	142, 5	32,4	80,5	6,92
50	11,4	3	7,89	145	33	85	6,90
52,5	11,9	3,5	7,84	147,5	33,5	89,1	6,89
55	12,5	3,90	7,81	150	34,1	93,5	6,87
57,5	13	4,25	7,79	152;5	34,7	98	6,86
60	13,6	4,80	7,76	155	35,2	103	6,84
62,5	14,2	5,25	7,74	157,5	35 8	107 5	6,83
65	14,8	6	7,70	160	36,4	112,5	6,82
67,5	15,3	6,75	7,67	162,5	37	117,5	6,81
70	15,9	7,5	7,64	165	37,5	122,5	6,80
75	17	9,25	7,57	170	38,6	132,9	6,77
77,5	17,6	10, 40	7,54	172,5	39,2	138	6,76
80	18,1	11,50	7,51	175	39,8	143,8	6,75
82,5	18,7	12,80	7,47	177,5	40,4	149,1	6,74
85	19,3	14,10	7,44	180	41	154,5	6,73
87,5	19,9	15,60	7,41	182,5	41,5	160	6,72
90	20,5	17,20	7,38	185	42	165,5	6,72
92,5	21	19	7,35	187,5	42,6	171	6,71
95	21,6	20,75	7,33	190	43,2	176,6	6,70
97,5	22,2	22,75	7,30	192,5	42,8	182,3	6,69
100	22,7	25	7,27	195	44,4	188	6,68
102,5	23,3	27,30	7,24	197,5	44,9	194	6,68
105	23,8	29,80	7,22	200	45,5	199,5	6,67

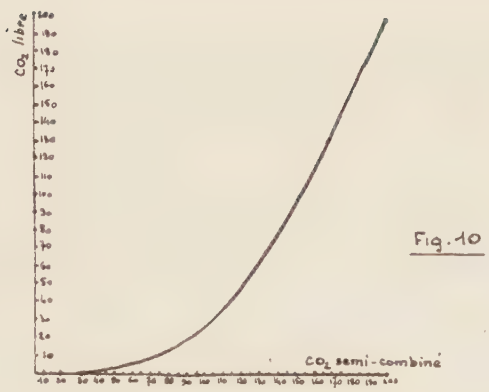


Fig. 10

Le pH a été ajouté à la table originale et calculé, d'après la formule de Tillmans :

$$pH = 7 - \log \left\{ \frac{3}{0,61} \cdot \frac{CO_2 \text{ libre mg/l}}{\text{Alcalinité en } CO_3Ca \text{ mg/l}} \right\}$$

En fait, cette formule peut s'établir théoriquement si l'on considère l'équilibre $CO_3H_2 \rightleftarrows \overset{-}{C}O_3H + \overset{+}{H}$

d'où :

$$\frac{[\overset{-}{C}O_3H] \cdot [\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K'_1 \quad \text{soit} \quad pH = pK'_1 - \log \frac{[CO_3H_2]}{[\overset{-}{C}O_3H]}$$

$[\overset{-}{C}O_3H]$ n'est proportionnel à l'alcalinité en $[CO_3Ca]$ (ou TAC) que pour des solutions de bicarbonate . S'il existe des ions $\overset{=}{C}O_3$ dans la solution, la formule de Tillmans, donnant le pH, sera inexacte . En fait, pour un pH de 8,5, il y a seulement 1% des ions CO_3H sous forme de $\overset{=}{C}O_3$. L'approximation n'est donc justifiée que pour des pH inférieurs à 8,5.

Tillmans donne, il est vrai, un résultat pour un pH 9,9 . Mais, comme il a trouvé CO_2 équilibrant = 0 , il n'a pu utiliser sa formule . Il semble, de plus, difficile d'admettre que les chiffres obtenus, pour les très faibles TAC , soient des résultats d'expérience rigoureux, étant données les très petites quantités de CO_2 dosées .

L'erreur fondamentale provient du choix de la variable « CO_2 d'équilibre» qui tend vers zéro lorsque le pH augmente et approche de 8,3 . A ce moment, on rencontre de grosses difficultés de dosage, alors qu'il faudrait exprimer cette variable avec une précision énorme si l'on désire effectuer le calcul du pH . Le logarithme d'une quantité qui tend vers 0 , tend, en effet, vers une valeur infinie .

Dans la représentation de Tillmans, cette précision n'est, il est vrai, pas requise, puisqu'elle ne peut être traduite graphiquement . On peut donc dire que la courbe de Tillmans ne peut représenter le système envisagé , pour les faibles TAC . Pratiquement, on ne pourra en tirer de renseignements que pour des TAC supérieurs à 8 .

Auerbach montra que les valeurs précédentes obéissaient à la formule de Van't Hoff, Bodländer,

$$CO_2 \text{ équil.} = (CO_2 \text{ s.c.})^3 \cdot K_3$$

Tillmans remplaça un facteur CO_2 s.c. par CaO, ce qui modifia la constante dans le rapport 44/56 , puisque $CO_2 = 44/56 \cdot CaO$. On est ainsi conduit à la formule :

$$CO_2 \text{ d'équilibre} = (CO_2 \text{ s.c.})^2 \cdot CaO \cdot \frac{44}{56} \cdot K_3$$

L'expérience a, en effet, montré que si la dureté n'est pas due uniquement au bicarbonate, le CO_2 équilibrant augmente. Tillmans a donc remplacé, de manière à pouvoir appliquer sa formule aux eaux naturelles, un CO_2 s.c. par CaO total (dureté totale) .

Nous venons de voir que, pour la presque totalité du domaine exploré par Tillmans, les ions CO_3 n'existent qu'en quantité négligeable . On peut donc se demander d'où provient cette dureté non due au bicarbonate. Elle ne peut être due qu'à la présence d'ions étrangers, et le problème, qui devient alors très complexe, doit être repris complètement . C'est ce qui explique les mauvais résultats obtenus par application des équations de Tillmans à des eaux naturelles, pour lesquelles elles n'ont pas été étudiées . La méthode restera cependant bonne, si la concentration en sels étrangers reste faible .

Voici, pour les applications, les valeurs de $\frac{44}{56} K_3$, pour différentes températures (les concentrations étant exprimées en mg/l):

t° C	0	10	15	17	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$\frac{44}{56} K_3 \cdot 10^5$	1,25	1,58	1,90	2	2,11	2,50	2,83	3,78	5,05	6,60	9,02	12,00	16,10	21,57

Application à l'agressivité d'une eau vis-à-vis de CO_3Ca

L'analyse donne la dureté totale et le CO_2 semi-combiné de l'eau étudiée. On calcule le CO_2 équilibrant, en appliquant la formule précédente. Malheureusement, pour appliquer cette formule, il faudrait connaître CaO et CO_2 s.c. à l'équilibre, alors que l analyse de l'eau ne donne pas ces valeurs.

Il reste la méthode graphique. La dissolution de CO_3Ca produit une diminution du CO_2 libre et une augmentation de Ca, en quantité équivalente, ce qui se traduira, si l'on a choisi des échelles correspondantes, par des droites de pente -1.

Il convient d'opérer toujours dans un domaine de pH limité et inférieur à 8 environ, de façon que l'augmentation de CO_2 s.c. soit égale à l'augmentation de Ca (formation de bicarbonate). Le point représentatif de l'eau est obtenu en portant en abscisse le CO_2 s.c., et en ordonnée le CO_2 libre total, déterminés par l'analyse.

Si le point représentatif est au-dessus de la courbe d équilibre, l'eau est agressive pour CO_3Ca. S il est au-dessous, l eau est sursaturée. Pour obtenir le point d'équilibre, il suffit de tracer dans les deux cas une droite de pente -1 et de considérer l'intersection avec la courbe d'équilibre. Le calcium, que l'eau est susceptible de dissoudre ou de précipiter, se lit directement par la variation d abscisse.

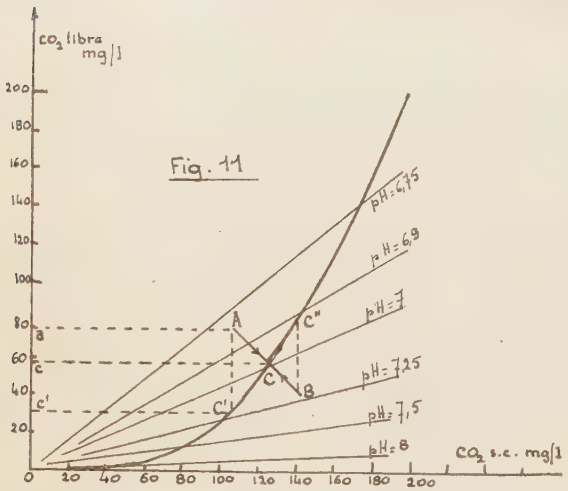


Fig. 11

Dans le système d axes choisi par Tillmans, les courbes pH = C^{te} sont des droites passant par l'origine, puisque l on a la relation:

$$pH = C^{te} - \log \frac{y}{x}$$

Si $pH = C^{te}$, $\frac{y}{x} = C^{te}$ d'où $y = C^{te} \cdot x$

Ceci a pour effet de rendre le diagramme à peu près illisible pour les faibles valeurs de x et montre bien que, dans ce domaine, une très faible variation de y amène une forte variation de pH.

Remarque : Beaucoup d'auteurs utilisent la formule de Tillmans pour rechercher le CO_2 d'équilibre. Mais, au lieu d'y porter les valeurs des variables à l'équilibre, ils portent les valeurs « avant l'équilibre ». On trouve alors un CO_2 d'équilibre fictif. Si l'eau analysée contient cette quantité de CO_2 libre, elle est à l équilibre. Si elle en contient plus, elle est agressive, mais le CO_2 en excès *ne saurait être taxé d agressif*, contrairement à une opinion répandue. En effet, le CO_2 équilibrant vrai est supérieur au CO_2 équilibrant fictif, puisqu il y a eu, par définition, augmentation de calcium en solution. (Le point d'équilibre «fictif» est C'). Le CO_2 agressif trouvé par le calcul est représenté sur le graphique par ac'. Par contre, la méthode graphique donne le CO_2 agressif vrai, qui est représenté par ac plus faible.

Par contre, si le CO_2 libre est insuffisant, l'eau aura tendance à déposer CO_3Ca.

La courbe de Tillmans ne peut s'employer, en toute rigueur, que pour des solutions pures de $(CO_3H)_2Ca$.

Nous avons vu que l'auteur a tenté de la modifier pour l'appliquer aux eaux naturelles, tentative d'ailleurs très insuffisante. Il faudrait, en fait, calculer une infinité de courbes, si l on voulait tenir compte de la concentration et de la nature des ions étrangers.

Conclusion : Les travaux de Tillmans ont eu et ont encore une grande importance pour l'évaluation de l'agressivité des eaux. Cependant, ils ont donné lieu à de nombreuses critiques, et certains auteurs ont cherché à modifier légèrement la formule donnant le CO_2 d équilibre.

Critique des Travaux de TILLMANS -

Les principales critiques ont été formulées par Haase en 1928 *(55)* et Tillmans y a répondu en 1930 *(58)*.

1°) Le critère du « CO_2 agressif » est insuffisant. En effet, on peut dissoudre x molécules/l de CO_3Ca dans l eau pure ; il n y a donc que (n - x) molécules de dissoutes par action du CO_2 agressif. Ce reproche a été aussi formulé par Kauko-Komulainen (1932-1947) *(61) (131)*, Franquin et Marécaux (1938) *(90)*.

Effectivement, a répondu Tillmans, si l on opérait avec de l'eau pure, on aurait une solubilité correspondant à 15,5 mg/l de CO_3Ca. Mais dès que l on a des solutions de bicarbonate (cas des eaux naturelles), il y a diminution du nombre d'ions $\overset{\cdot\cdot}{CO}_3$. En effet, l augmentation du nombre d ions Ca^{++} entraine une diminution de $\overset{\cdot\cdot}{CO}_3$, puisque le produit de solubilité de CO_3Ca doit rester constant :

$$(Ca^{++})\ (\overset{\cdot\cdot}{CO}_3) = C^{te} = 1{,}6\ 10^{-8}$$

La valeur $1,6.10^{-8}$ a été trouvée par Kolthoff, mais d'autres chercheurs ont indiqué $1,2.10^{-8}$.

Pour les eaux contenant plus de 20 mg/l de CO_2 semi-combiné, l'erreur faite, en négligeant les ions CO_3, est très faible.

2°) Haase fait remarquer que le bicarbonate de calcium donne des solutions sursaturées. Les expériences de Tillmans peuvent être fausses.

En présence de CO_3Ca en excès, il y a précipitation de carbonate, si la solution est sursaturée en bicarbonate, répond Tillmans.

3°) Il n'est pas tenu compte, dans les formules de Tillmans, des sels que l'on peut rencontrer dans les eaux naturelles ($ClNa$, en particulier) *qui modifient l'équilibre*.

Tillmans a recommencé ses expériences avec des eaux contenant différentes teneurs en CO_2 agressif, avec ou sans $ClNa$. Il n'y a aucune différence.

Personnellement, nous ferons remarquer que Tillmans ne tient aucun compte de la force ionique de la solution dans la formule qu'il utilise :

$$CO_2 \text{ d'équil.} = (CO_2 \text{ s. } \mathcal{C})^3 K_3$$

K_3 n'est pas une constante, mais une fonction de la force ionique qui varie tout le long de la courbe. On peut, toutefois, l'assimiler à une constante dans un domaine assez restreint, par exemple, pour des TAC compris entre 10 et 20. Mais, si l'on adopte la même constante pour des TAC plus faibles, on obtiendra des valeurs d'autant plus erronées que les TAC seront plus faibles.

4°) Enfin la méthode de Tillmans, qui exige des dosages de CO_2, n'est pas pratique. La plus grosse difficulté réside dans la détermination du CO_2 libre. Ainsi, comme l'a fait remarquer Strohecker *(75)*, Tillmans part de la conception que le point équivalent d'une solution diluée de bicarbonate de calcium ou de sodium, correspond à un pH de 8,3, pour lequel doit virer la phénolphtaléine. Or, toujours d'après Strohecker, non seulement la phtaléine vire à pH 7,8, mais encore, les solutions de bicarbonate étendues ont un pH de 6,9, ce qui est d'ailleurs inexact. Les teneurs en CO_2 libre, mesurées, sont donc toujours erronées, même si l'on n'envisage pas de possibilités d'invasion ou d'évasion d'acide carbonique, au cours des dosages.

PERFECTIONNEMENTS des TRAVAUX de TILLMANS.

Méthode de Fregl (106)

Fregl a proposé de modifier la formule de Tillmans, donnant le CO_2 d'équilibre. Il remplace CO_2 semi-combiné par la dureté temporaire.

La formule devient :

$$CO_2 \text{ d'équil. mg/l} = 2,14.10^{-8}\ A^2B$$

A : dureté temporaire (exprimée en mg/l de CO_3Ca)
B : « totale (« « «)

La constante indiquée ici est valable pour une température de 17° C.
Pour d'autres températures, on se réfère au tableau suivant :

40° C	$4,1.10^{-8}$
60°	$7,1.10^{-8}$
80°	$13,1.10^{-8}$

Ce travail est donc l'équivalent de celui de Tillmans.

Travaux de Kolthoff (37)

Il faut corriger les travaux de Tillmans, en tenant compte du coefficient de dissociation du bicarbonate. Le résultat est :

$$\underset{\text{mg/l}}{CO_2 \text{éq.}} = \alpha^3 \underset{\text{mg/l}}{(CO_2 \text{s.c.})^3} . 3,44.10^{-5}$$

α est obtenu à partir des valeurs de Kendall (conductibilité des solutions de bicarbonate) en faisant les interpolations graphiques nécessaires pour chaque teneur en bicarbonate .

Le calcul de la formule est effectué à partir de la loi d'action de masse . Les constantes choisies sont :

$$K_1 = 3{,}04.10^{-7}$$

$$K_2 = 6.10^{-11}$$

$$K_s = 1{,}2.10^{-8}$$

Vérifions rapidement le calcul classique . Il n'est pas développé par l'auteur .

Nous avons :

$$\frac{(\vec{CO}_3H)\,(\overset{+}{H})}{(CO_3H_2)} = K_1 \qquad \text{soit } (CO_3H_2) = \frac{(\vec{CO}_3H)\,(\overset{+}{H})}{K_1}$$

On peut tirer $(\overset{+}{H})$ de :

$$\frac{(\vec{\vec{CO}}_3)\,(\overset{+}{H})}{(\vec{CO}_3H)} = K_2 \qquad (\overset{+}{H}) = \frac{(\vec{CO}_3H)\,K_2}{(\vec{\vec{CO}}_3)}$$

Mais : $(\vec{\vec{CO}}_3)\,(\overset{++}{Ca}) = K_s$ d'où $(\vec{\vec{CO}}_3) = \frac{K_s}{(\overset{++}{Ca})}$

Comme la somme des charges doit être nulle, on a

$$2\,[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] = [\vec{CO}_3H] + 2\,[\vec{\vec{CO}}_3] + [\vec{OH}]$$

Si l'on néglige $[\overset{+}{H}]$, $[\vec{\vec{CO}}_3]$, $[\vec{OH}]$ devant $[\vec{CO}_3H]$ et $[\overset{++}{Ca}]$, ce qui est admissible pour les pH inférieurs à 8,5 environ :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{[\vec{CO}_3H]}{2}$$

et il vient : $$(CO_3H_2) = \frac{(\vec{CO}_3H)}{K_1} \cdot \frac{(\vec{CO}_3H)}{K_s} \cdot K_2 \frac{[\vec{CO}_3H]}{2}$$

d'où, en confondant les activités et les concentrations :

$$CO_2 \text{ d'équil.} = (CO_2 \text{ s.c.})^3 \cdot 8 \cdot \frac{K_2}{2\,K_1K_s}$$

Si l'on exprime le CO_2 en mg/l

$$CO_2 \text{ d'équil. mg/l} = (CO_2 \text{ s.c. mg/l})^3 \cdot \frac{4\,K_2}{K_1K_s} \cdot \frac{1}{(44.10^3)^2}$$

Soit : $$CO_2 \text{ éq.} = (CO_2 \text{ s.c. mg/l})^3 \cdot 3{,}4.10^{-5}$$

Si l'on tient compte de la dissociation incomplète, il faut multiplier les concentrations par le coefficient α.

On peut critiquer le choix des constantes

K_1 $3{,}04.10^{-7}$ semble faible , 4.10^{-7} est plus souvent utilisé

K_2 6.10^{-11} « fort , $4{,}5.10^{-11}$ « « «

K_s est certainement trop fort .

La constante totale, calculée par Kolthoff, est trop faible .

C'est bien ce qu'a montré l'expérience .

Voici les résultats obtenus par Kolthoff lui-même, comparés aux valeurs calculées, et aux données de Tillmans . Sur la fig. 12, on a reporté également les résultats de Auerbach *(21)*.

CO_2 s.c. mg/l	CO_2 libre mg/l mesuré (Kolthoff)	CO_2 libre Tillmans	CO_2 libre calculé (Kolthoff)
44	2,0	2,3	2,2
69,6	8,8	7,5	8,4
70	8,5	7,6	8,05
85,8	16,5	14,8	14,8
96,8	19,0	21,75	19,0
105,6	28	30	25,5
106,7	30	31	26
111	34	35	29,5
120	44	47	37,2
125	46	54	42
132	50	64	48,5
140	63	76,5	56,8
143	66	81	60,5
170	120	133	98,4
176	130	145,5	107,5

La quantité calculée de CO_2 libre est plus faible que celle mesurée, mais la coincidence avec les chiffres de Tillmans n'est pas bonne non plus . Il reste aussi une difficulté : Kolthoff effectue ses calculs à 16° C, mesure les conductibilités à 18° C, semble établir ses équilibres à 22° C, mais ne précise pas pour quelle température , il donne ses résultats.

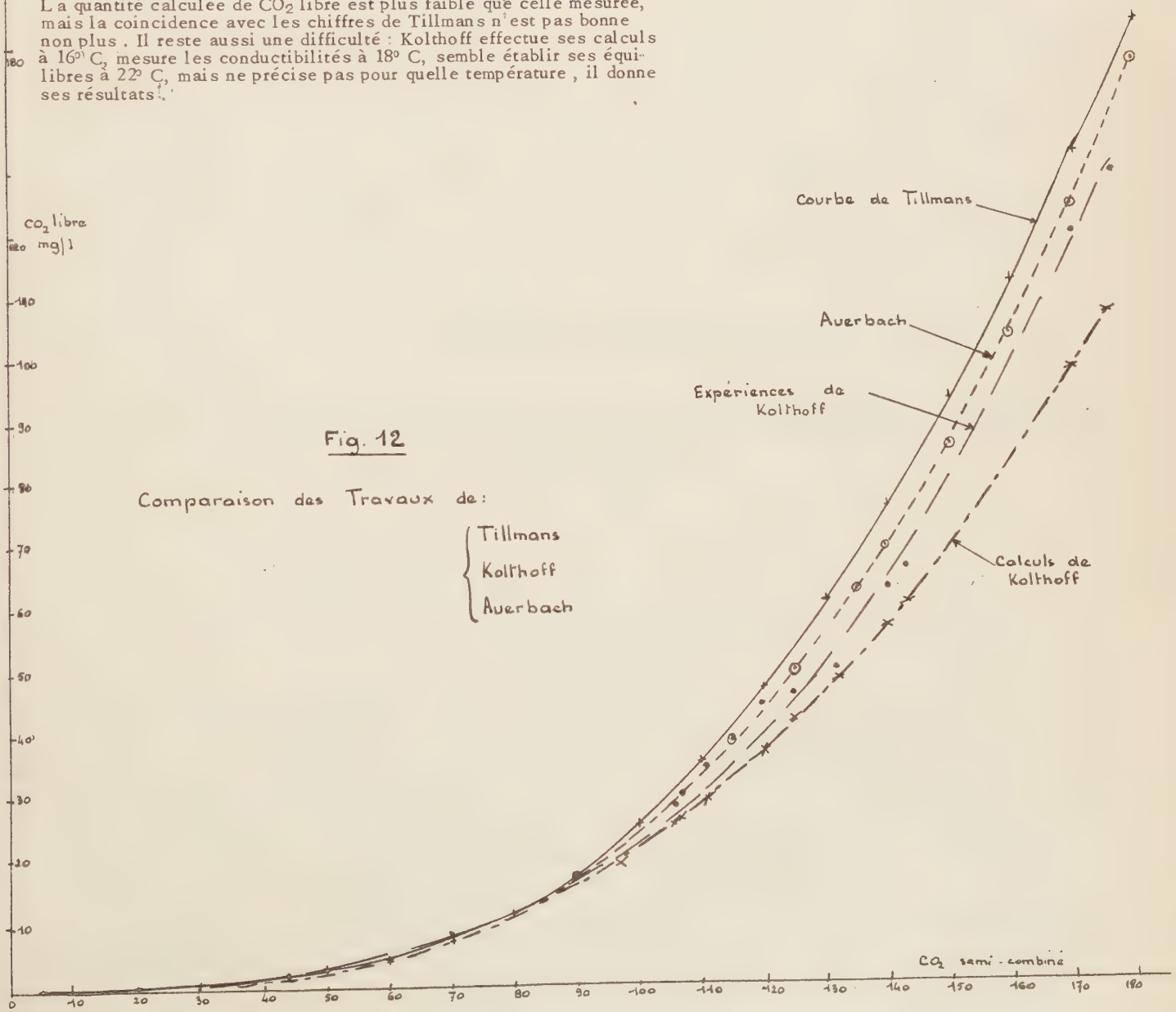


Fig. 12

Comparaison des Travaux de:

- Tillmans
- Kolthoff
- Auerbach

Kolthoff a d'ailleurs repris la formule donnant le CO_2 d'équilibre

$$CO_3H_2 = \frac{(\ddot{C}O_3H)}{K_1} \cdot (\overset{+}{H}) = \frac{(\ddot{C}O_3H)}{K_1} \frac{(\ddot{C}O_3H)K_2}{(\ddot{C}O_3)} = \frac{(\ddot{C}O_3H)^2 K_2(\overset{++}{Ca})}{K_1 \cdot K_s}$$

(comme l'a montré le calcul de la page 22)

Ce qui a donné : $$CO_2 = \frac{\alpha^3 [\ddot{C}O_3H]^2 [\overset{++}{Ca}]}{1.13.10^{-4}}$$

α étant un coefficient de dissociation qui sert à corriger $[\overset{++}{Ca}]$ et $[\ddot{C}O_3H]$

Cette formule est acceptable et peut s'appliquer, même en présence de sels étrangers, à condition de calculer, dans chaque cas, un coefficient « α » convenable (il faut même calculer des coefficients séparés pour Ca et CO_3H).

L'introduction de deux variables, sans compter les coefficients « α », conduit à des tables d'un emploi peu commode, que nous ne reproduirons pas ici.

Remarque - Si l'on néglige seulement les ions $\overset{+}{H}$ et $\ddot{O}H$ devant $[\ddot{C}O_3H]$, $[\overset{++}{Ca}]$ et $[\ddot{\ddot{C}}O_3]$, l'équation de neutralité se réduit à : $2[\overset{++}{Ca}] = [\ddot{C}O_3H] + 2[\ddot{\ddot{C}}O_3]$

$(CO_3H_2) = \frac{(\ddot{C}O_3H)}{K_1} \cdot (\overset{+}{H})$ devient, si l'on confond encore « activités » et « concentrations »

$$(CO_3H_2) = \frac{(\ddot{C}O_3H)}{K_1} \cdot \frac{(\ddot{C}O_3H)}{K_s} \cdot K_2 \left[\frac{[\ddot{C}O_3H]}{2} + [\ddot{\ddot{C}}O_3] \right]$$

Mais $\frac{[\ddot{C}O_3H]}{2} + [\ddot{\ddot{C}}O_3]$ représente la dureté totale, que nous pouvons exprimer en CaO

d'où la formule de Tillmans : $[CO_3H_2] = K\,[\ddot{C}O_3H]^2 \cdot [CaO]$

Cette formule est insuffisante :
1°) parce qu'elle ne tient pas compte des activités,
2°) parce que la concentration des ions $\ddot{O}H$ n'est pas négligeable devant celle des autres ions pour des pH voisins de 10.

Conclusion - *Les développements de Kolthoff sont basés, comme ceux de Tillmans, sur la recherche du CO_2. Mais en multipliant les concentrations ioniques par un coefficient déterminé expérimentalement, Kolthoff introduit, dans son application de la loi d'action de masse, une correction tenant compte de la dissociation incomplète du bicarbonate.*

÷ ÷ ÷

THEORIE de KEGEL *(114)* (1942)

On sait que, dans les solutions aqueuses de bicarbonate et de CO_2 libre, l'ion bicarbonate se dissocie

$$\ddot{C}O_3H \rightleftarrows \ddot{\ddot{C}}O_3 + \overset{+}{H}$$

Ce qui revient à écrire l'équilibre global :

$$(CO_3H)_2Ca + n\,CO_2 + m\,H_2O \rightleftarrows CO_3Ca + (n+1)\,CO_2 + (m+1)\,H_2O$$

Pour les solutions fortement diluées, la concentration de l'eau est si grande que l'on peut supposer $m \neq m+1$

En appliquant à cet équilibre la loi d'action de masse, on peut écrire :

$$\frac{[(CO_3H)_2Ca] \cdot [CO_2]^n}{[CO_3Ca] \cdot [CO_2]^{n+1}} = \frac{1}{K_4} \quad \text{ou} \quad \frac{[(CO_3H)_2Ca]}{[CO_3Ca] \cdot [CO_2]} = \frac{1}{K_4}$$

Soit : $[CO_3Ca] \cdot [CO_2] = [(CO_3H)_2Ca] \cdot K_4$ CO_2 représentant le gaz carbonique équilibrant.

Le bicarbonate est presque entièrement dissocié dans les eaux naturelles. On est donc

conduit à l'expression suivante :

$$CO_2 \text{ équilibrant} = [CO_3H]^2 . [Ca] . \frac{K_5}{[CO_3Ca]}$$

$$= [CO_2 \text{ s.c.}]^2 [CaO] . \frac{K_8}{[CO_3Ca]}$$

$$= [CO_2 \text{ s. c.}]^3 . \frac{K_7}{[CO_3Ca]}$$

Cette formule diffère de celle de Schlösing et Bodlander par la mise en évidence de la solubilité du carbonate de calcium .

Schlösing, Auerbach et Tillmans admettent que cette solubilité est constante en introduisant dans leurs formules :

$$\frac{K_7}{[CO_3Ca]} = K_3$$

Mais ceci, d'après Kegel, est faux, car la solubilité de CO_3Ca, malgré sa faible valeur, varie avec chaque eau considérée, par suite de la présence des autres sels . C'est ainsi que la solubilité du carbonate entrera en ligne de compte, même pour les solutions de bicarbonate pur, à cause de l'existence des ions communs Ca^{++}.

Cette solubilité devra intervenir également quand la dureté ne sera pas due uniquement au bicarbonate .

Kolthoff avait déjà tenu compte de considérations semblables pour l établissement de sa table. Ses résultats seront donc plus exacts que ceux de Tillmans, qui néglige la solubilité du carbonate, même en introduisant le terme CaO total *(1)

D'autre part, la théorie de Debye-Hückel, confirmée par les mesures de Brönsted, prévoit que la solubilité des sels peu solubles, comme CO_3Ca, est modifiée par la présence d une faible quantité d autres sels. Une augmentation de la solubilité de CO_3Ca diminue ainsi la valeur du CO_2 d'équilibre . Il en résulte que, dans ce cas, la valeur du CO_2 d équilibre, fournie par Kolthoff, est trop élevée

Application :

Pour faciliter les calculs, Kegel remplace CO_2 s.c. , dans sa formule, par la dureté temporaire (KH) , de sorte que :

$$CO_2 \text{ éq.} = [KH]^3 \frac{K_8}{[CO_3Ca]}$$

L'auteur suppose que le rapport $\frac{K_8}{[CO_3Ca]}$ caractérise une eau donnée, et il le détermine en amenant à l'équilibre l'échantillon étudié . *(2)

Il prend ainsi l'exemple d'une eau dont les résultats de l'analyse sont les suivants :

Dureté totale	24,4°	All
Dureté temporaire	10,4°	All
Dureté permanente	14°	All
CaO	216 mg/l	
CO_2 libre	140 mg/l	

En déterminant expérimentalement les conditions d'équilibre, on trouve

Dureté temporaire	16,4° All
CO_2 d'équilibre	81 mg/l à 14,5° C

---

*(1) Nous laissons à Kegel toute la responsabilité de ses opinions Nous savons qu en réalité
1°) Kolthoff cherche à introduire dans ses calculs des coefficients qui n ont, semble-t-il, rien de commun avec la « solubilité du carbonate de calcium »
2°) Tillmans donne des résultats d expérience Si tous les chercheurs trouvent des résultats différents, la difficulté de mesure du CO_2 d équilibre en est en grande partie responsable

*(2) Pour obtenir cet équilibre Kegel met l eau à essayer en contact avec CO_3Ca pur pendant deux jours environ, après avoir éliminé une partie de CO_2 en excès par ruissellement ou par traitement à la chaux . Cette pratique peut sembler étonnante, puisque l on aboutit de cette manière à un équilibre quelconque On admet ainsi que le rapport $K_8/[CO_3Ca]$ est une constante ne dépendant que des sels étrangers au système chaux/CO_3Ca/$(CO_3H)_2Ca$ L'auteur semble se contredire puisque la teneur en calcium elle-même devait influer sur le terme $[CO_3Ca]$.
Pour l application aux eaux naturelles cette approximation marque cependant un progrès sur les travaux de Tillmans.

Appliquons la formule aux chiffres obtenus à l'équilibre :

$$81 = (16,4)^3 \quad \frac{K_8}{[CO_3Ca]}$$

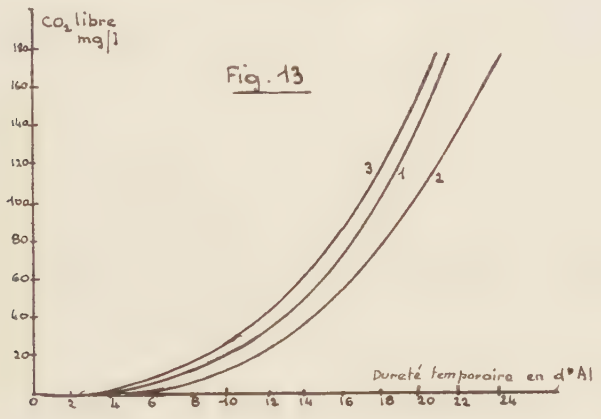
d'où :

$$\frac{K_8}{[CO_3Ca]} = \frac{81}{(16,4)^3} = 0,0184$$

Ensuite, en conservant cette valeur de $\frac{K_8}{[CO_3Ca]}$, on applique la formule à l'eau naturelle :

$$CO_2 \text{ éq.} = [KH]^3 . 0,0184 = (10,4)^3 . 0,0184 = 21 \text{ mg/l}$$

On calcule ainsi une valeur de 21 mg/l qui s'est trouvée absolument exacte en pratique, et peu différente de celle indiquée par la table de Kolthoff : 24 mg/l . La courbe de Tillmans fournit la valeur beaucoup trop faible de 12,5 mg/l , tandis que sa formule conduit à 29 mg/l .



La différence provient de ce que la courbe de Tillmans correspond à l'équation :

$$CO_2 \text{ éq.} = [CO_2 \text{ s. c.}]^3 . K$$

et la formule du même auteur à

$$CO_2 \text{ éq.} = [CO_2 \text{ s. c.}]^2 . CaO . K$$

Ces divergences peuvent être mises en évidence par une représentation graphique .

La courbe (1) de la fig. 13 traduit l'équation :

$$CO_2 \text{ d'éq.} = [KH]^3 . 0,0184$$

On ne pourra l'utiliser évidemment que dans le cas particulier de l'eau prise ci-dessus en exemple .

La courbe (2) est la courbe de Tillmans, établie pour l'eau pure, et la courbe (3) a été tracée d'après l'équation :

$$CO_2 \text{ d'éq.} = [CO_2 \text{ s. c.}]^2 . [CaO] . 2 . 10^{-5}$$

Sur la courbe (1) , se trouvent, par définition, les deux points obtenus dans le cas de l'exemple précédent .

Conclusion : Kegel a tenté de donner une solution au problème de la recherche du CO_2 d'équilibre, dans le cas d'une eau naturelle . La courbe de Tillmans, étudiée pour une eau pure, ne contenant que du carbonate et du bicarbonate de calcium, ne peut évidemment fournir des résultats satisfaisants . La méthode analytique proposée revient à faire passer une parabole cubique par un point d'équilibre déterminé expérimentalement pour chaque eau considérée .

On peut reprocher à l'auteur :

1) d'avoir introduit dans sa théorie des considérations peu accessibles sur la variation de la solubilité du carbonate de calcium *, qui n'interviennent plus au cours des applications ,*

2) d'adopter, pour une eau donnée, une courbe d'équilibre de la forme :

$$CO_2 \text{ éq.} = [KH]^3 . K$$

en considérant K comme une constante . Il s'agit, comme nous l'avons signalé à propos des travaux de Tillmans, d'une constante apparente, dont la valeur varie lentement le long de la courbe d'équilibre, en même temps que la teneur en calcium de la solution .

÷ ÷ ÷

FORMULE de WETTE *(117)* (1943)

Cet auteur donne pour formule permettant de calculer CO_2 équilibrant

$$[CO_2 \text{ équil.}] = ([CO_2 \text{ s. c.}] \frac{a}{b})^2 . [CaO] . 2 . 10^{-5}$$

Ce qui revient à apporter une correction « d'activité » à la formule de Tillmans. Les coefficients a et b sont obtenus à partir des caractéristiques de l'eau, après traitement au marbre et obtention de l'équilibre (valeurs repérées par le signe $*$)

$$a = \sqrt{\frac{[CO_2^* \text{ éq.}]}{[CaO]^* . 2 . 10^{-5}}} \qquad b = [CO_2^* \text{ s. c.}]$$

Wette donne l'exemple suivant

Eau avant équilibre { CO_2 s. c. = 10,6° All ; CaO tot. = 152 mg/l

Eau à l'équilibre { CO_2 éq. = 51 mg/l ; CO_2 s. c. = 11,9° All

d'où : CaO tot. = 152 + 13 mg/l

(l'augmentation de 1,3° All. pour CO_2 s. c. correspond à 13 mg/l en CaO)

$$a = \sqrt{\frac{51}{165 . 2 . 10^{-5}}} = 124,3 \qquad b = 11,9 . \frac{44}{5,6} = 93,5$$

$$CO_2 \text{ éq.} = [10,6 . \frac{44}{5,6} . \frac{124,3}{93,5}]^2 . 152 . 2 . 10^{-5} = 37 \text{ mg/l}$$

La formule de Tillmans aurait donné :

$$CO_2 \text{ éq.} = (10,6 . \frac{44}{5,6})^2 . 152 . 2 . 10^{-5} = 21 \text{ mg/l}$$

Si l'on applique la méthode de Kegel

$$CO_2 \text{ éq.} = [KH]^3 . \frac{K}{[CO_3 Ca]}$$

$$\frac{K}{[CO_3 Ca]} = \frac{[CO_2^* \text{éq.}]}{[KH^*]^3} \quad \frac{51}{(11,9)^3} = 0\ 0303$$

$$[CO_2 \text{ éq.}] = [KH]^3 . 0\ 0303 = 36 \text{ mg/l}$$

Ce résultat est peu différent de celui obtenu par Wette. Il existe d'ailleurs une analogie entre les deux formules, que nous allons démontrer.

La formule de Wette peut s'écrire :

$$[CO_2 \text{ éq.}] = [CO_2 \text{ s. c.}]^2 . [CaO] . K . \frac{[CO_2^* \text{éq.}]}{[CaO^*] K} . \frac{1}{[CO_2^* \text{s.c.}]^2}$$

Et la formule de Kegel :

$$[CO_2 \text{ éq.}] = \frac{[CO_2^* \text{ éq.}]}{[CO_2^* \text{ s. c.}]^3} [CO_2 \text{ s. c.}]^3$$

Nous voyons que Wette introduit $[CO_2 \text{ s. c.}]^2 . CaO$ au lieu de $[CO_2 \text{ s. c.}]^3$, mais que l'intention des deux auteurs est la même : suppression de la constante dans la formule de Tillmans, par division membre à membre, des expressions

$$[CO_2 \text{ éq.}] = [CO_2 \text{ s. c.}]^3 . K \text{ ou } [CO_2 \text{ s. c.}]^2 . [CaO] . K$$

$$[CO_2^* \text{ éq.}] = [CO_2^* \text{ s. c.}]^3 . K \text{ ou } [CO_2^* \text{ s. c.}]^2 . [CaO^*] . K$$

La première ligne donne le CO_2 d'équilibre correspondant à la teneur en calcium de l'eau examinée, tandis que la seconde donne cette même valeur pour la teneur en calcium que l'eau examinée aurait à l'équilibre, si on la mettait en contact avec CO_3Ca, ou CaO (Kegel).

Cet artifice de calcul n'est pas rigoureux, car la « constante » K n'a pas exactement la même valeur dans tous les cas.

En outre, ces méthodes sont d'un usage peu pratique, puisqu'elles demandent l'analyse de l'eau amenée sur la courbe d'équilibre (en un point quelconque pour la méthode de Kegel, en un point non précisé pour la méthode de Wette), et elles conduisent, si l'on se réfère aux calculs des auteurs à une valeur du CO_2 d'équilibre, sans intérêt pratique.

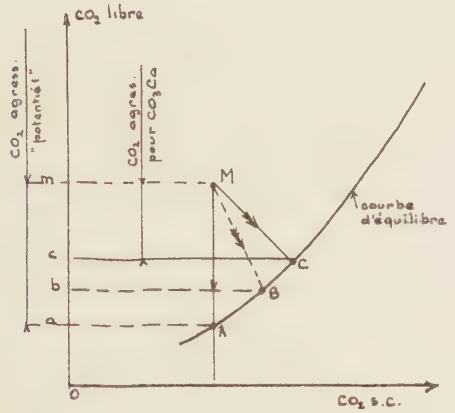


Fig. 14

Valeur du critère : « CO_2 AGRESSIF »

Supposons que nous ayons réussi à déterminer la courbe d'équilibre, ou même la portion de courbe, qui intéresse l'échantillon à étudier.

Nous avons vu que la courbe de Tillmans n'était généralement pas valable pour une eau naturelle, mais que nous pouvions en tracer une autre, spécifique de l'eau considérée, par la détermination expérimentale d'un de ses points.

Le point M est le point représentatif de notre eau, avant équilibre (fig. 14)

Il ressort des calculs des auteurs allemands (ces auteurs ne donnent jamais d'explications à ce sujet) que le « CO_2 équilibrant » serait, par définition, la quantité $\overline{Oa}$ (fig. 14). On obtient donc un « CO_2 agressif potentiel » $\overline{am}$.

C'est cette valeur que se proposent d'atteindre Tillmans, Kolthoff, Kegel, Wette, en utilisant leurs formules.

Mais, en pratique, si l'eau « attaque » du carbonate de calcium, notre point représentatif évoluera suivant la droite MC (propriété déjà énoncée dans l'étude des travaux de Tillmans). Dans ce cas, le CO_2 agressif (pour CO_3Ca) est représenté par $\overline{cm}$, et peut être mesuré par l'essai au marbre (Heyer). Naturellement, si l'eau attaque un autre matériau (chaux, ciment), le point obtenu à l'équilibre sera un point B, auquel correspond un CO_2 équilibrant $\overline{Ob}$, et un CO_2 agressif $\overline{bm}$

On doit donc définir plusieurs CO_2 agressifs.

Ces constatations peuvent paraître évidentes : la lecture de la littérature spécialisée montre, qu'au contraire, la plus grande confusion règne à ce sujet.

Agressivité pour le carbonate de calcium : c'est le problème le plus souvent envisagé.

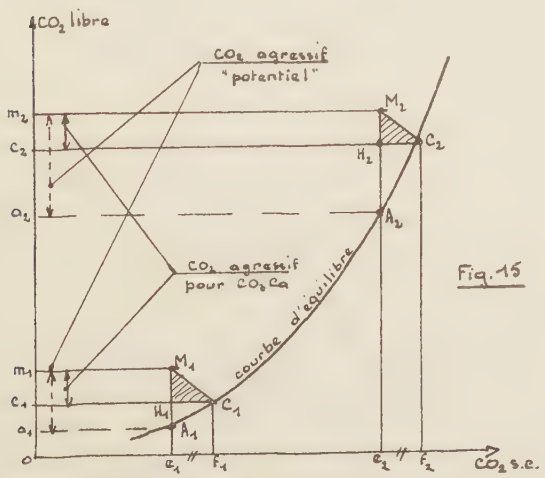


Fig. 15

Un simple croquis (fig. 15) montre que le « CO_2 agressif potentiel » n'est, en rien, proportionnel à l'agressivité : deux eaux de même agressivité *, représentées par les points M_1 et M_2 ont, par contre, la même teneur en « CO_2 agressif vrai », puisque les triangles $H_1M_1C_1$ et $H_2M_2C_2$ sont égaux.

Ceci suppose la dissolution de CO_3Ca sous forme de bicarbonate.

Bien que nous n'ayons pas encore avancé de théorie à ce sujet, nous pouvons déjà prévoir que, si nous dissolvons une partie du carbonate sans le transformer en bicarbonate (cas des eaux très douces, en général), le « CO_2 agressif vrai » lui-même, n'aura plus qu'un lointain rapport avec l'agressivité constatée.

* A ce propos, faisons remarquer que cette « agressivité » est à peu près correctement traduite par l'augmentation d'abscisse e_1f_1 ou e_2f_2, qui représente l'augmentation de la teneur en calcium de l'eau produite par la dissolution de CO_3Ca (sous forme de $(CO_3H)_2Ca$.

Calcul du pH d'équilibre :

Tillmans a donné une formule permettant de calculer le pH de l'eau en équilibre avec CO_3Ca :

$$pH = 7 - \log \frac{3}{0,61} \cdot \frac{[CO_2 \text{ libre mg/l}]}{[\text{alcal. en } CO_3Ca \text{ mg/l}]}$$

C'est aussi l'équation proposée par Medinger

$$pH = 7 - \log \frac{[CO_3^-H \text{ des bicarb. (soit 8,8 TAC)}]}{[CO_3H_2 \text{ libre}] . 3,04 . 10^{-7}}$$

Cette dernière expression peut, en effet, s'écrire :

$$pH = 7 - \log 3,04 \frac{[CO_2 \text{ libre mg/l}] \cdot \frac{62}{44}}{[\text{alc. en } CO_3Ca \text{ mg/l}] \frac{88}{100}} = 7 - \log \frac{3,04}{0,62} \cdot \frac{[CO_2 \text{ libre mg/l}]}{[\text{alc. en } CO_3Ca]}$$

Nous supposons évidemment que « l'alcalinité » est due au bicarbonate, ce qui était valable, dans le cas des expériences de Tillmans, pour les pH plus faibles que 8,5 environ. Pour les pH plus élevés, CO_2 libre devient d'ailleurs, en pratique, inappréciable

Ces formules se déduisent de l'application de la loi d'action de masse à la première dissociation de l'acide carbonique. On a, en effet :

$$\frac{[CO_3^-H] . [H^+]}{[CO_3H_2]} = K_1' \text{ qui conduit à } pH = \log \frac{[CO_3^-H]}{[CO_3H_2] . K_1'}$$

En prenant $4,54 . 10^{-7}$ pour valeur moyenne de K_1', de Martini *(88)* a fait remarquer que Tillmans aurait dû aboutir à :

$$pH = 7 - \log \frac{4,54}{0,88} \cdot \frac{[CO_2 \text{ libre mg/l}]}{[\text{alc. en } CO_3Ca \text{ mg/l}]}$$

Le facteur 0,61 introduit par Tillmans ne s'explique pas, puisque 1 mg/l d'alcalinité, exprimée en CO_3Ca, équivaut à 0,88 mg/l de CO_2.

Cependant, le rapport $3/0,61 = 4,9$ est peu différent de $\frac{4,54}{0,88} = 5,1$ et, finalement, la formule de Tillmans donne des résultats corrects.

Rappelons que K_1' varie en fonction de la concentration en bicarbonate, mais que cette variation n'est pas considérable.

÷
÷ ÷

GRAPHIQUE DE MÜNDLEIN (47)

Mundlein a complété les travaux de Tillmans en indiquant sur son graphique les vitesses relatives d'attaque du fer, du ciment et du carbonate de calcium en fonction des teneurs en CO_2 semi-combiné et en CO_2 libre de l'eau.

Nous reproduisons ce graphique figure 16

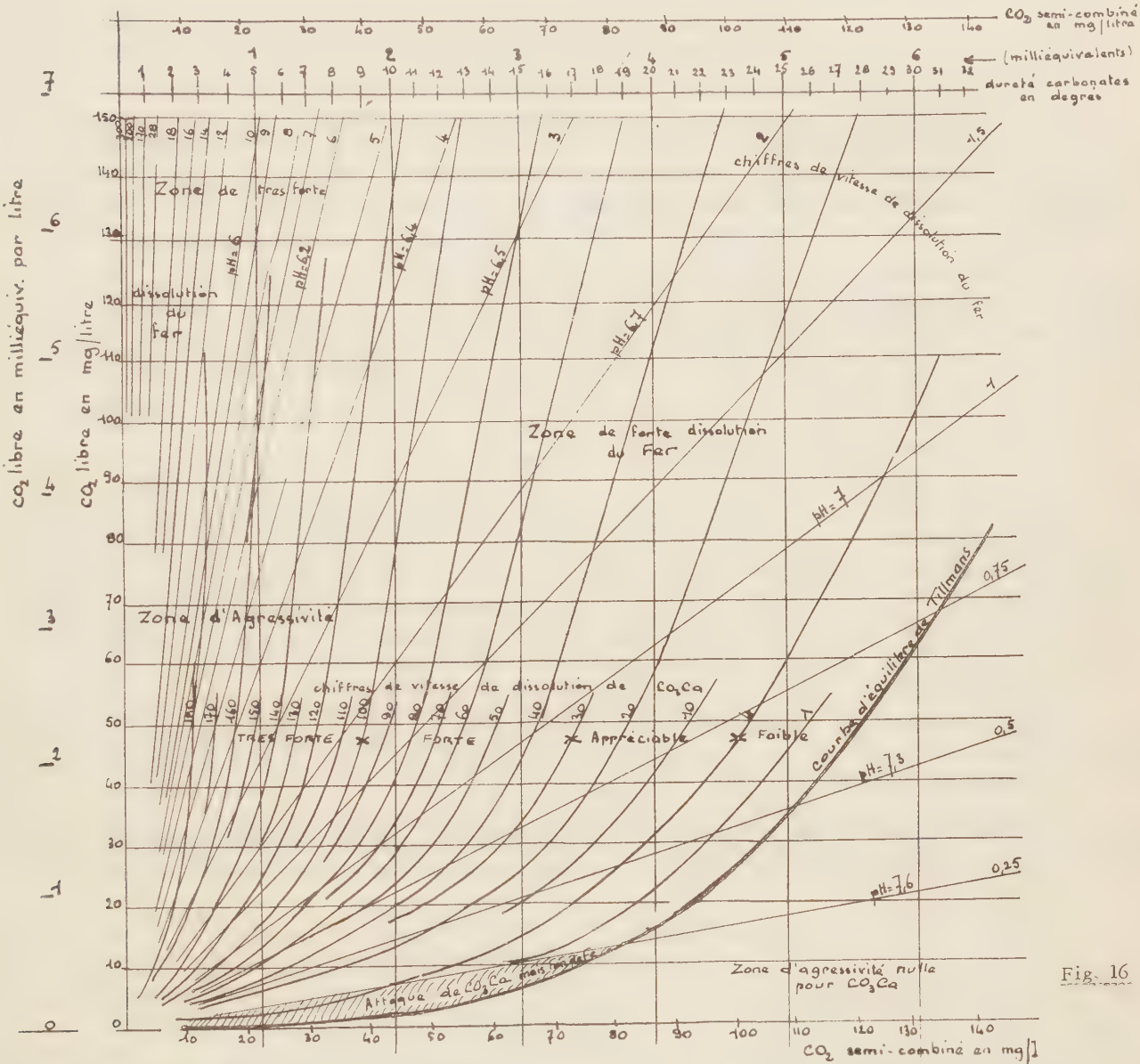
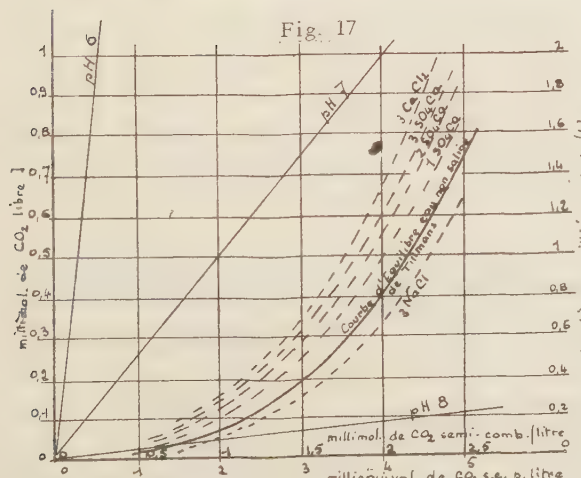


Fig. 16

Fig. 17



L'auteur admet qu'une eau est agressive pour le fer lorsque son pH est inférieur à 7,6 et que la vitesse de dissolution du fer est d'autant plus grande que le pH est plus faible.

Au dessous de la courbe de Tillmans, l'eau n'est pas agressive pour CO_3Ca. Les courbes «d'isoagressivité» pour le carbonate sont des courbes rappelant, par leur forme, la courbe d'équilibre, qui correspond à une vitesse d'attaque nulle.

Ces considérations semblent un peu conventionnelles, et ne tiennent pas compte de la présence d'oxygène dissous, de l'influence des sels étrangers sur le déplacement de la courbe de Tillmans.

GIRARD (65) a étudié ce déplacement en présence de chlorure de sodium, de chlorure de calcium et de sulfate de calcium. Ses résultats sont traduits par la fig. 17. L'addition d'ions «calcium» produit un décalage de la courbe d'équilibre vers les pH décroissants, l'addition de ClNa produit un effet opposé. Ces considérations sont très intéressantes mais sont insuffisantes pour la résolution d'un problème pratique.

THEORIES GENERALES du SYSTEME CHAUX CO_3Ca - $(CO_3H)_2Ca$ - CO_3H_2 en SOLUTION AQUEUSE -

Introduction :

Les auteurs qui ont orienté leurs travaux vers la recherche de l'agressivité des eaux pour CO_3Ca se sont souvent limités à l'étude des solutions de bicarbonate de calcium. Une telle tendance s'explique par les deux raisons suivantes :

1°) Les eaux naturelles ont effectivement, dans la majorité des cas, des pH inférieurs à 8,3 . Les ions $\overline{\overline{CO_3}}$ n'y existent donc qu'en quantité infiniment petite .

2°) On a toujours eu tendance à rendre responsable de l'agressivité, le CO_2 libre en excès ; c'est, en partie, exact, mais imprécis. En tout cas, il n'y a pratiquement plus assez de CO_2 libre pour en permettre le dosage aux pH < 8 .

Cependant, des études plus complètes du système ont été entreprises, généralement en présence d'une phase gazeuse contenant du gaz carbonique à la pression partielle P . La répartition du CO_2 entre la phase gazeuse et la phase liquide, introduit, dans cette dernière, l'acide carbonique ou les ions correspondants ($\overline{\overline{CO_3}}$, $CO_3\bar{H}$) . Il s'établit un équilibre entre les deux phases . L'introduction de la phase gazeuse complique théoriquement l'étude du système, mais ne modifie pas le problème .

Théorie de JOHNSTON et WILLIAMSON *(28)* (1916)

Supposons une solution aqueuse saturée de $Ca(OH)_2$. La phase solide est la chaux. L'augmentation, à partir de zéro de la pression partielle P, au-dessus de la solution, provoque une dissolution d'acide carbonique et une neutralisation des ions $O\bar{H}$. Comme le produit $(\overset{++}{Ca}).(O\bar{H})^2 = C^{te}$, il se produit une augmentation de $[\overset{++}{Ca}]$ (associé au carbonate et au bicarbonate) . La solubilité apparente augmente, si l'on détermine $[\overset{++}{Ca}]$. Lorsque P atteint la valeur P_1 (fig. 18) , le produit $[\overline{\overline{CO_3}}] \cdot [\overset{++}{Ca}]$ atteint la valeur requise pour la précipitation de CO_3Ca , qui devient la phase solide stable . La solubilité, mesurée par $[\overset{++}{Ca}]$, commence à diminuer, car l'augmentation de P accroît $[\overline{\overline{CO_3}}]$, et le produit $[\overline{\overline{CO_3}}]\ [\overset{++}{Ca}]$ doit rester constant, tant que CO_3Ca est la phase solide .

Cette augmentation de $[\overline{\overline{CO_3}}]$ continue, jusqu'à ce que l'on obtienne la pression P_o pour laquelle la formation de bicarbonate devient prépondérante : $[\overline{\overline{CO_3}}]$ diminuera alors et la solubilité augmentera . Avec l'augmentation de P , $[\overset{++}{Ca}]$ et $[CO_3\bar{H}]$ augmentent jusqu'à ce que la valeur du produit $[\overset{++}{Ca}] \cdot [CO_3\bar{H}]^2 = K$ soit atteinte , pour la pression P_2 , à laquelle carbonate et bicarbonate forment la phase solide stable .

Au delà de P_2 , le bicarbonate est la seule phase solide stable, et sa solubilité diminue ensuite très lentement avec l'augmentation de la pression partielle de CO_2 .

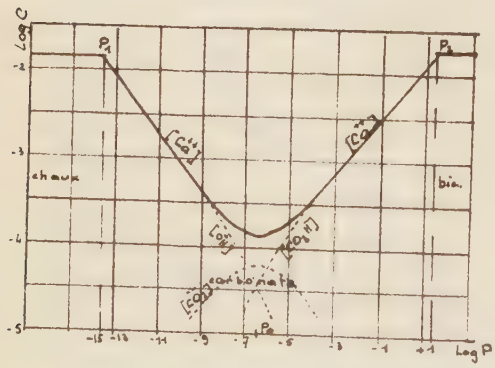


Fig. 18

Graphique de log C (C = concentration ionique) en fonction de log P (pression partielle de CO_2 en atm) dans le système $CaO-H_2O-CO_2$ à 16° C .

Les courbes en pointillés sont les courbes de solubilité qui auraient été obtenues par la mesure de la concentration de l'un ou l'autre des ions $O\bar{H}$, $CO_3\bar{H}$, $\overline{\overline{CO_3}}$. La courbe en traits pleins représente, si l'on fait une correction pour l'ionisation incomplète, la solubilité déterminée par l'estimation de $[Ca]$.

Note : au début de la neutralisation, le texte prévoit une augmentation de la solubilité en Ca, alors que la courbe reste horizontale .

Calcul de P_o

Pour cette pression, la solubilité de CO_3Ca est minima .

$$[\overset{\cdot\cdot}{CO_3}]\ [Ca^{++}] = K_c \qquad , \qquad [CO_3\overset{-}{H}]^2 = r\,[CO_3H_2]\ [\overset{\cdot\cdot}{CO_3}]$$

$$[\overset{-}{OH}]^2 = \frac{K_w^2\ [\overset{\cdot\cdot}{CO_3}]}{K_1K_2\ [CO_3H_2]} \quad , 2\ [Ca^{++}] = [CO_3\overset{-}{H}] + 2\ [\overset{\cdot\cdot}{CO_3}] + [\overset{-}{OH}]$$

En combinant :

$$2\ [Ca^{++}] = \sqrt{\frac{K_c \cdot r\ [CO_3H_2]}{[Ca^{++}]}} + \frac{2K_c}{[Ca^{++}]} + \sqrt{\frac{K_c\ K_w^2}{K_1K_2\ [CO_3H_2]\ [Ca^{++}]}}$$

Puis, en différentiant et substituant :

$$\frac{d\,[Ca^{++}]}{d\,[CO_3H_2]} = \frac{[Ca^{++}]\left\{[CO_3\overset{-}{H}] - [\overset{-}{OH}]\right\}}{[CO_3H_2]\left\{4+2\ [Ca^{++}]+2\,[\overset{\cdot\cdot}{CO_3}]\right\}}$$

qui s'annule pour $[CO_3\overset{-}{H}] = [\overset{-}{OH}]$; à ce point, $CO_3H_2 = \frac{K_w}{K_1}$ et $CP_o = \frac{K_w}{nK_1}$

(C : coefficient d'absorption de CO_2)

A 18° C, pour la calcite, $P_o = 4.10^{-7}$. Expérimentalement, on trouve : $3{,}73.10^{-7}$ atm. à 16° C .

Valeurs de P_1 et P_2 :

$$P_1 = \frac{K_c}{K_H}\ \frac{K_w^2}{C.n_1 K_1 K_2}$$

$$P_2 = \frac{K_B}{K_c}\ \frac{K_2}{C\,n_1 K_1}$$

K_c, K_H, K_B étant les constantes des produits de solubilité du carbonate, de l'hydroxyde et du bicarbonate .

La solubilité de la chaux est d'environ 0,021 mol/l à 16° C . Son degré d'ionisation est de 70 °/₀ environ .

$$K_H = [Ca^{++}] .\ [OH]^2 = 1{,}3.10^{-5}$$

et $$P_1 = 2{,}6.10^{-14}$$

Le calcul thermodynamique donne : $P_1 = 8{,}3.10^{-14}$

La pression P_2 a été déterminée à 25° C par Mc Coy et Smith *(19)* (1911)

$P_2 = 15$ atm. (la valeur à 16° C n'est pas connue) .

Concentrations ioniques calculées et solubilité de la calcite dans l'eau à 16° C, au contact de l'air contenant la pression partielle P de CO_2

log P	P	$[CO_3\overset{-}{H}]10^4$	$[\overset{-}{OH}]10^4$	$[\overset{\cdot\cdot}{CO_3}]10^4$	$[Ca^{++}]10^4$	Ca total CO_3Ca ppm	Ca total * mg/l de Ca	pH *
- 3,67	$2{,}15.10^{-4}$	10,0	0,0174	0,188	5,197	56	22	8,5
- 4,12	$7{,}63.10^{-5}$	7,0	0,034	0,260	3,777	40	16	8,79
- 5,12	$7{,}62.10^{-6}$	3,0	0,147	0,478	2,051	22	8,8	9,43
- 6,22	$6{,}07.10^{-7}$	1,0	0,614	0,666	1,473	16	6,4	10,05
-	$3{,}85.10^{-7}$	0,8	0,774	0,672	1,459	15,9	6,35	10,15
- 6,43	$3{,}73.10^{-7}$	0,787	0,787	0,672	1,459	15,9	6,35	10,16
	$2{,}19.10^{-7}$	0,60	1,02	0,665	1,476	16	6,4	10,27
- 7,21	$6{,}14.10^{-8}$	0,30	1,82	0,593	1,654	18	7,2	10,52
- 8,01	$9{,}78.10^{-9}$	0,10	3,82	0,414	2,377	26	10,4	10,84
- 9,55	$2{,}80.10^{-10}$	0,01	13,3	0,144	6,81	74	29,6	11,38
- 13,5	$3{,}16.10^{-14}$	0,0000235	277	0,0071	138,5	2000	800	12,7

La solubilité, exprimée en CO_3Ca tient compte d'un degré d'ionisation = 0,92 , sauf pour la dernière valeur .

Même au minimum de solubilité, qui est le maximum de $[CO_3]$, il y a seulement 46 °/₀ environ du Ca présent associé au carbonate, les 54 °/₀ restant sont partagés entre l'hydroxyde et le bicarbonate, et excepté aux pressions proches de P_0, la proportion de Ca associé à CO_3 est très faible .

Quand la pression de CO_2 tend vers 0, les ions CO_3 doivent disparaître de la solution, et, à la limite, on mesure la *solubilité de la chaux* .

* *Remarque :* La 1ère et les deux dernières colonnes ne sont pas données par les auteurs. On les calcule aisément et elles serviront pour des comparaisons ultérieures . Le pH est obtenu à partir de $[\overset{-}{O}H]$ en supposant :

$$K_w = 0,55 . 10^{-14} \quad \text{à} \quad 16° C$$

Cas d'une enceinte close entièrement pleine d'eau pure, et contenant du carbonate de Calcium : Dans un tel cas, $[\overset{-}{O}H]$ et $[CO_3\overset{-}{H}]$ doivent être presque égaux, la petite différence entre eux étant la partie de CO_2 requise pour assurer l'équilibre de la solution, avec une pression virtuelle quelque peu inférieure à $3,73 . 10^{-7}$. On a alors une solubilité de 16 ppm env. en CO_3Ca.

Variation de la solubilité de CO_3Ca avec la température :

La solubilité diminue quand la température augmente $P = 3,2 . 10^{-4}$ atm.

temp. d° C	CO_3Ca ppm	C	$K'_c . 10^8$
0	81	0,0765	1,22
5	75	0,0637	1,14
10	70	0,0535	1,06
15	65	0,0455	0,99
20	60	0,0392	0,93
25	56	0,0338	0,87
30	52	0,0297	0,81

($C = \frac{\alpha}{22,4}$ α étant le coefficient d'absorption du CO_2)

La « solubilité de la calcite » pour des pressions P supérieures a été étudiée par Kline *(46)* (1923) , et les résultats, donnés par Frear et Johnston *(56)* en 1929, sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Température : 25° C

log. P	P	$[Ca^{++}] 10^4$	$[CO_3\overset{-}{H}] 10^4$	Force ionique
	$3,1 . 10^{-4}$	5,2	10,2	0,00157
- 3,42	$3,8 . 10^{-4}$	5,6	11	0,00169
- 3,03	$9,3 . 10^{-4}$	7,6	15	0,00229
- 2,48	$3,34 . 10^{-3}$	11,7	23,2	0,00352
- 2,16	$6,9 . 10^{-3}$	15,1	30,1	0,00454
- 1,8	$1,6 . 10^{-2}$	20,1	40,1	0,00603
- 1,36	$4,32 . 10^{-2}$	28,7	57,4	0,00861
- 0,955	0,1116	40,3	80,6	0,01209
- 0,02	0,9684	89,1	178,2	0,02673

La première colonne a été ajoutée pour permettre la comparaison avec les résultats de Kauko- Komulainen)

En même temps, est donné le rapport r entre la solubilité à t° C et celle à 25° C : (pour P entre $3 . 10^{-4}$ et 1 atm.) :

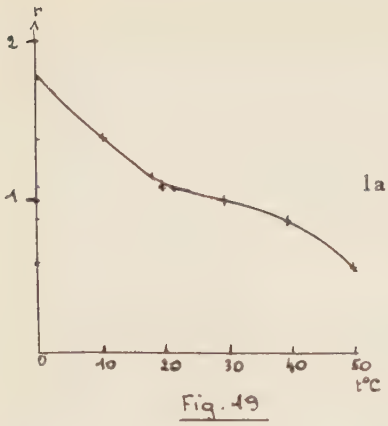


Fig. 19

t° C	0	10	20	25	30	50
r	1,8	1,4	1,1	1,0	0,9	0,6

Pour 16° C , on trouve r = 1,2 , ce qui permet le calcul de la solubilité à 16° C et la comparaison avec les résultats précédents .

P atm		$3,2.10^{-4}$	1.10^{-3}	1.10^{-2}	1.10^{-1}	1	10
CO_3Ca ppm	25° C	53	78	170	390	900	2250
	16° C	63	93	200	470	1080	

Remarque - En fait, il s'agit ici de solubilité de bicarbonate .
On connait donc la variation de solubilité avec la température du bicarbonate de calcium, mais non du carbonate .

Kolthoff *(37)* (1921) a donné un autre tableau des résultats de Johnston . Comme les concentrations $[OH]$ sont données, on peut calculer le pH qui n'est pas donné par l'auteur :

P CO_2	$O\bar{H}$	mg/l CO_3Ca	Ca mg/l	pH 16° C
2.10^{-4}	$1,82.10^{-6}$	55	22	8,52
3.10^{-4}	$1,4.10^{-6}$	63	25,2	8,41
4.10^{-4}	$1,15.10^{-6}$	69	27,6	8,32
5.10^{-4}	$1,00.10^{-6}$	75	30	8,26

Théorie de KAUKO -

En 1932 , Kauko *(61)* présenta devant l'Académie d'Helsinki une thèse intitulée « Contribution à la connaissance du système Base-Acide carbonique-Eau, en solutions étendues » .

Puis, en 1947, Kauko et Komulainen *(131)* publièrent un article sur « l'agressivité de l'eau pour le calcaire » Voici leur théorie :

Une solution de carbonate est à température donnée, monovariante, elle dépendra, par exemple, de la pression de CO_2 au-dessus de la solution .

A l'équilibre, une certaine pression de CO_2 est attachée à la solution, qui a pour conséquence le «CO_2 d'équilibre» . Le «CO_2 agressif» sera le CO_2 en excès . Mais l'eau pure dissout déjà une certaine quantité de CO_3Ca sans qu'il y ait de CO_2 agressif . On trouve donc que le CO_2 agressif, théoriquement calculé pour une petite pression de CO_2, est beaucoup plus faible que celui déterminé par la méthode expérimentale de Heyer *(6)* . Tillmans admet que la méthode de Heyer donne une valeur trop grande .

En fait, le système repose sur les équilibres suivants :

1) CO_2 gaz $\rightleftarrows$ CO_2 solution
2) CO_2 solut. + OH_2 $\rightleftarrows$ CO_3H_2
3) $CO_3H_2 \rightleftarrows \overset{+}{C}O_3\bar{H} + \overset{+}{H}$
4) $\overset{+}{C}O_3\bar{H} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \bar{\bar{C}}O_3$
5) $\overset{+}{H} + O\bar{H} \rightleftarrows H_2O$

auxquels il faut ajouter l'équation de neutralité électrique :

6) $s + [\overset{+}{H}] = [O\bar{H}] + [CO_3\bar{H}] + 2\,[\bar{\bar{C}}O_3]$

s sera égal à 2 Ca^{++} dans le cas où l'on étudie les sels de calcium.

Dans ces 6 formules, il y a 8 variables, dont deux sont choisies comme indépendantes, par exemple, le pH et la quantité totale p, de CO_2 dans l'eau (fig. 20) (En fait, on porte (- log p) et non p) .. Si l'on fixe une variable, le système est représenté par une courbe. Ainsi, ont été tracées les courbes à pression constante de CO_2 ($P = C^{te}$), à $s = C^{te}$ (dureté, exprimée en degrés allemands), à $[CO_3H] = C^{te}$ (en d° All.) et enfin, à $R = \frac{\text{alcalinité}}{\text{gaz carb. total}} = \frac{s}{p} = C^{te} = 0,5 ; 1 ; 2$.

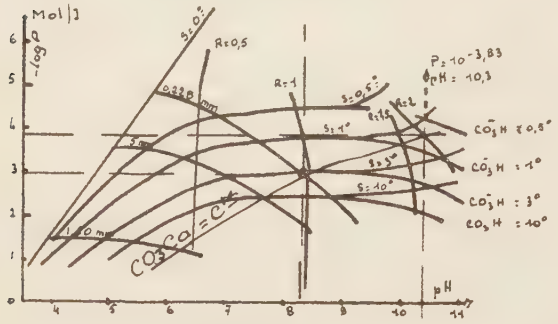


Fig. 20

Figure obtenue pour une température de 25° C

Pour le bicarbonate, R = 1. Pour le carbonate R = 2

D'autre part, la relation $(C\bar{\bar{O}}_3)\,(Ca^{++}) = C^{te}$ se traduit aussi par une courbe, dite « courbe limite de solubilité de CO_3Ca ». Cette courbe coupe la courbe R = 2 au point pH = 10,3 et le CO_2 total de l'eau est, en ce point, $p = 10^{-3,83}$, valeur qui redonne la solubilité de CO_3Ca dans l'eau sans CO_2 (14,8 mg/l de CO_3Ca). Par contre, à la pression de gaz carbonique de l'atmosphère ($P \# 3.10^{-4}$ atm), la solubilité de CO_3Ca est d'environ $5,34.10^{-4}$ mol/l (53,4 mg/l de CO_3Ca) et le pH de cette solution est # 8,2 . Non loin de ce point, se trouve le point représentatif d'une solution de bicarbonate (R = 1) avec pH # 8,3 .

Obtention du diagramme : En ajoutant les formules 1, 2, 3 précédentes, on a :

$$CO_2 \text{ gaz} + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + C\bar{O}_3H$$

et avec (4)
$$CO_2 \text{ gaz} + H_2O \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + C\bar{\bar{O}}_3$$

En appliquant la loi d'action de masse à ces deux équilibres :

$$(C\bar{O}_3H)\,.\,(\overset{+}{H}) = K_A^* P$$
$$(C\bar{\bar{O}}_3)\,.\,(\overset{+}{H})^2 = K_B P$$

D'autre part, nous connaissons, d'après les recherches de Bohr *(7)* la solubilité (α) du CO_2 dans l'eau :

$$\frac{(CO_2 \text{ sol}) + (CO_3H_2)}{P} = \alpha$$

et :
$$\frac{(\overset{+}{H})\,(C\bar{O}_3H)}{(CO_2\text{sol}) + (CO_3H_2)} = K_1 \qquad \frac{(\overset{+}{H})\,(C\bar{\bar{O}}_3)}{(C\bar{O}_3H)} = K_2$$

Il vient :
$$\log K_A = \log \alpha + \log K_1$$
$$\log K_B = \log \alpha + \log K_1 + \log K_2$$

Les valeurs des constantes adoptées sont les suivantes*.

t° C	0 °	12° 5	18°	25°	38°
log α	- 1,114	- 1,306	- 1,380	- 1,467	
log K_1	- 6,64	- 6,54	- 6,51	- 6,46	
log K_2	- 10,50	- 10,33	- 10,29	- 10,24	- 10,13
log K_A	- 7,754	- 7,846	- 7,890	- 7,927	
log K_B	- 18,254	- 18,176	- 18,180	- 18,167	

*Les notations de Kauko-Komulainen sont très légèrement modifiées pour permettre l'unité de notation de cet exposé.

Remarque : Les valeurs des constantes mesurées par différents auteurs sont différentes . De même, les valeurs calculées à partir des équations thermodynamiques donnent une variation différente en fonction de la température . Ceci est dû à la mauvaise connaissance des chaleurs de formation des différents constituants .

Expérimentalement, on peut déterminer la pression de CO_2, P, et le pH du système, ce qui permettra de calculer la teneur totale en CO_2, p, de la solution, et l'alcalinité s.

On a : $$p = [CO_2] + [CO_3H_2] + [\bar{CO}_3H] + [\bar{\bar{CO}}_3]$$

$$= \alpha P + \frac{K_A}{(\overset{+}{H})} \frac{P}{f_3} + \frac{K_B}{(\overset{+}{H})^2} \frac{P}{f_4}$$

f_3 et f_4 sont les coefficients d'activité des ions $\bar{CO}_3H$ et $\bar{\bar{CO}}_3$. La concentration de $[\overset{++}{CO}_3]$ est si faible devant $[\bar{CO}_3H]$ et $[CO_2 + CO_3H_2]$ qu'elle peut être négligée pour pH < 8.

Dans ce cas : $$p = \alpha P + \frac{K_A P}{(\overset{+}{H})\, f_3}$$

« L'alcalinité carbonate » s sera définie par :

$$s + [\overset{+}{H}] = [\bar{CO}_3H] + 2\,[\bar{\bar{CO}}_3] + [\bar{OH}]$$

Quand pH <8, $[\bar{\bar{CO}}_3]$ et $[\bar{OH}]$ sont si faibles que :

$$s + [\overset{+}{H}] = [\bar{CO}_3H] = \frac{K_A P}{(\overset{+}{H})\, f_3}$$

$$s = \frac{K_A P}{(\overset{+}{H})\, f_3} - [\overset{+}{H}]$$

Courbes de solubilité de CO_3Ca :

On suppose que « l'alcalinité » provient seulement de l'ion Ca^{++}

$$s = 2\,[Ca^{++}]$$

On a : $(\bar{\bar{CO}}_3)\,(Ca^{++}) = K_c$ $\qquad (Ca^{++}) = f_5\,[Ca^{++}] = f_5 \frac{s}{2}$ et $\qquad (\bar{\bar{CO}}_3) = \frac{K_B}{(\overset{+}{H})^2} P$

ce qui fait : $$f_5 \frac{s}{2} \frac{K_B}{(\overset{+}{H})^2} P = K_c$$

ou si l'on préfère, en remplaçant P par sa valeur :

$$\frac{1}{2} \frac{K_B}{K_A} \frac{f_5 f_3}{f_4} \frac{s(s + (\overset{+}{H}))}{(H^+)} = K_c$$

Calcul des coefficients d'activité :

D'après Debye-Hückel, on a :

$$\log f = -0{,}5\ Z^2 \sqrt{\mu} \neq -0{,}5\ Z^2 \sqrt{32.s}$$

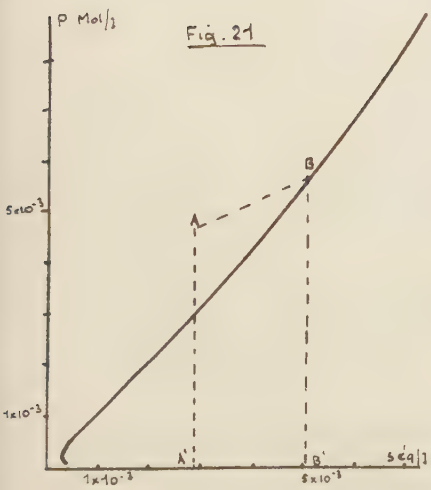


Fig. 21

Donnons au pH une valeur déterminée et supposons que les divers coefficients d'activité aient la valeur 1. On obtient pour s une valeur s_1 qui permet de calculer f_1, f_3, f_4, f_5. En gardant la même valeur de pH, on calcule la valeur plus vraie s_2 etc...

Ainsi, peut-on construire la courbe p en fonction de s (CO_2 total - Ca total) (fig. 21)

Si le point figuratif d'une eau est en A, l'eau peut dissoudre de la calcite, et le point figuratif se déplace sur la droite AB jusqu'à la courbe d'équilibre (droite AB telle $\Delta s = \Delta p$)

L'expression 1/2 (B' - A') donne le pouvoir de dissolution de l'eau, en Ca. .

On peut aussi tracer la courbe d'équilibre en portant en abscisse s (ici, en degrés allemands) et, en ordonnée, la pression P de CO_2 (caractérisée par - log P)

Remarque : Il est intéressant de comparer cette courbe théorique avec les résultats obtenus par Johnston-Williamson et Frear-Johnston .

Cette comparaison n'a pas été faite par Kauko .

Pour transformer en degrés allemands le chiffre exprimant le Ca en molécules, il faut le multiplier par $0,56 . 10^{-4}$

Il vient alors :

log P mm	$Ca^{++} . 10^4$	d° All. Ca^{++}	Ca
- 0,67	5,197	2,85	3,14
- 1,12	3,777	2,105	2,24
- 2,12	2,05	1,15	1,23
- 3,22	1,47	0,822	0,895
- 3,43	1,459	0,816	0,89
- 4,21	1,654	0,927	1,00
- 5,01	2,377	1,33	1,45
- 6,55	6,81	3,81	4,15

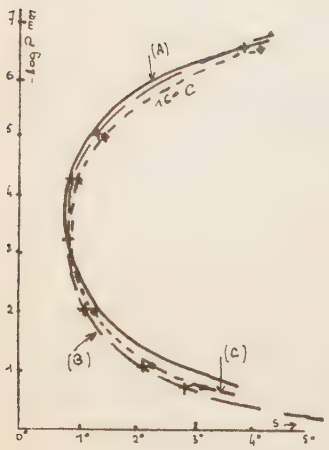


Fig. 22

Comme nous l'avons vu, la concentration du Ca total est déduite de la concentration Ca^{++}, en supposant un coefficient d'ionisation égal à 0,92 .

Les courbes de la figure représentent :

A) Kauko-Komulainen
B) Ca^{++} (Johnston - Williamson)
C) Ca

Les résultats ne diffèrent pas sensiblement. En fait, il s'agit d'une même théorie, avec des choix de constantes différents, et des corrections d'activité différentes.

÷
÷ ÷

Théorie de LANGELIER (1936)

Cette théorie est destinée à permettre le « contrôle analytique du traitement anti-corrosion de l'eau ». L'auteur introduit le pH de saturation . Ce pH de saturation, pH_s est le pH pour lequel une eau de teneur en Ca et d'alcalinité données (la théorie admet la présence d'ions positifs autres que Ca^{++} et H^+) est en équilibre avec CO_3Ca .

On peut obtenir pH_s à partir des équations déduites de l'application de la loi d'action de masse .

$$[Ca^{++}]\ [CO_3^{--}] = K'_s \qquad (1)$$

$$\frac{[H^+]\ [CO_3^{--}]}{[CO_3H^-]} = K'_2 \qquad (2)$$

$$[H^+]\ [OH^-] = K_w \qquad (3)$$

Et en ajoutant l'équation de neutralité électrique :

$$[Alk] + [H^+] = 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [OH^-] \qquad (4)$$

les constantes K'_2 et K'_s étant les constantes apparentes .

Le terme « Alk » est défini comme la concentration équivalente de la base titrable . En fait, on peut dire que ce terme tient compte de Ca^{++} et de tous les ions *étrangers* au système .

On tire de (2) : $$[CO_3^{--}] = \frac{K'_2\,[CO_3H^-]}{[H^+]} \qquad (2\,a)$$

de (4) : $$[CO_3^{--}] = \frac{Alk - [CO_3H^-]}{2}$$ en négligeant $[H^+]$ et $[OH^-]$ (pH 4,5 à 10,3)

En égalant : $$[CO_3H^-]\left(\frac{K'_2}{[H^+]} + \frac{1}{2}\right) = \frac{Alk}{2} \qquad [CO_3H^-] = \frac{Alk}{1 + \frac{2K'_2}{[H^+]}}$$

Et en substituant dans (2a) : $$[CO_3^{--}] = \frac{K'_2}{[H^+]}\ \frac{Alk}{1 + \frac{2K'_2}{[H^+]}}$$

d où

$$[Ca^{++}]\ \frac{K'_2}{[H^+_s]}\ \frac{Alk}{1 + \frac{2K'_2}{[H^+_s]}} = K'_s$$

$$pH_s = (pK'_2 - pK'_s) + p\,[Ca] + p\,Alk + \log\left[1 + \frac{2K'_2}{[H^+_s]}\right] \qquad (8)$$

Si l'on tient compte des ions $[H^+]$ et $[OH^-]$ on obtient :

$$pH_s = (pK'_2 - pK'_s) + pCa + p\left[Alk + [H^+_s] - \frac{K_w}{[H^+_s]}\right] + \log\left[1 + \frac{2K'_2}{[H^+_s]}\right] \qquad (9)$$

En fait, pour $6,5 < pH_s < 9,5$, on pourra se contenter de :

$$pH_s = (pK'_2 - pK'_s) + pCa + pAlk$$

La différence algébrique entre le pH actuel d'un échantillon d'eau et son pH_s calculé est « l'indice de saturation en CO_3Ca »

$$\text{Ind. de sat.} = pH\ act - pH_s$$

Un indice positif indique une sursaturation et une tendance à déposer CO_3Ca tandis qu'un indice négatif indique une sous-saturation et une tendance à dissoudre le carbonate .

Il faut remarquer que ce pH_s est un pH *fictif* : c'est celui qu'aurait, à l'équilibre, une eau de même teneur en Ca (de même « Alk » plus précisément) que l'échantillon à traiter. Par définition, si l'échantillon n'est pas à l'équilibre, il va dissoudre ou déposer CO_3Ca et sa teneur en Ca va varier.

L'auteur précise que l'indice de saturation est une indication de tendance, mais non une mesure absolue. Il ne peut, en aucun cas, indiquer la quantité de produit nécessaire pour le traitement de l'eau.

Corrections de salinité.

Ces corrections portent sur les constantes K_2' et K_s'. Puisqu'on utilise les « concentrations » au lieu des « activités », on a :

pour K_s :
$$f_{Ca}\,[Ca^{++}]\,.\,f_{CO_3}\,[\overline{CO_3}] = K_s$$
$$[Ca^{++}]\,[\overline{CO_3}] = K_s'$$
$$K_s' = \frac{K_s}{f_{Ca} f_{CO_3}}$$

Une formule simplifiée du coefficient d'activité est : $-\log f = 0{,}5\ v^2\ \sqrt{\mu}$

μ : force ionique, v : valence

Puisque Ca^{++} et $\overline{CO_3}$ ont même valence, $f_{Ca} = f_{CO_3}$ et $pK_s' = pK_s - 2 \log f_{Ca} = pK_s - 4\sqrt{\mu}$

Les valeurs de pK_2' sont celles fournies par Mc Innes et Belcher (1933). Les corrections sont valables pour une salinité inférieure à 800 ppm.

Effets de la température :

pH et pK_2' décroissent à peu près de la même manière (0,01 env. par d° C). Comme on utilise la différence, on fera seulement une correction pour pK_s'. D'après Frear et Johnston *(56)* elle est :

$$\log r = \frac{830}{T} - 2{,}78$$

avec $r = \dfrac{\text{sol. de } CO_3Ca \text{ à } t^\circ\ C}{\text{sol. de } CO_3Ca \text{ à } 25^\circ\ C}$ *

ce qui conduit au tableau suivant :

t° C	0	10	20	25	50	60	70	80	90
r	1,8	1,4	1,1	1,0	0,62	0,51	0,44	0,37	0,32
pK_s'	8,06	8,17	8,27	8,37	8,53	8,61	8,70	8,75	8,82

L'augmentation de température diminue la solubilité de CO_3Ca ; dans la littérature, il y a non seulement confusion sur la solubilité de CO_3Ca (les plus faibles valeurs 13 ppm, sont, pour l'eau pure, et les plus fortes, 35 à 50 ppm sont pour les eaux en équilibre avec le CO_2 de l'air), mais aussi sur l'effet de la température, puisque plusieurs auteurs indiquent que la solubilité de CO_3Ca augmente avec la température.

Remarque :
* En 1938, W.F. Langelier signale qu'il a fait une erreur et que la véritable équation est :

$$pK_s' = pK_s - 2 \log r$$

En 1946, Langelier, dans une nouvelle publication, constatait que les résultats prédits par la théorie n'ont pas toujours été corrects, et que l'indice et son pH_s associé sont acceptés avec une certaine réserve. Une source d'erreurs est la variation du pH de l'eau naturelle avec la température : les mesures sont faites à 25° C, cette température n'étant pas, en général, celle à laquelle se trouve l'eau naturelle. Il faudra donc appliquer des corrections facilement calculables, à condition :

1°) qu'il n'y ait aucun changement dans le contenu minéral total,

2°) que l'eau contienne seulement des sels de l'acide carbonique, ou, du moins, ne contienne aucun autre acide ou base *faible*.

3°) que la concentration en sels minéraux soit inférieure ou égale à 800 ppm. Un graphique (fig. 23) établi à partir des équations théoriques permet de déterminer le pH à 100° C et 0° C, à partir du pH à 25° C et de l'alcalinité totale. Une table, non reproduite ici, donne les pH à 0° C, 50° C, 75, 100° C.

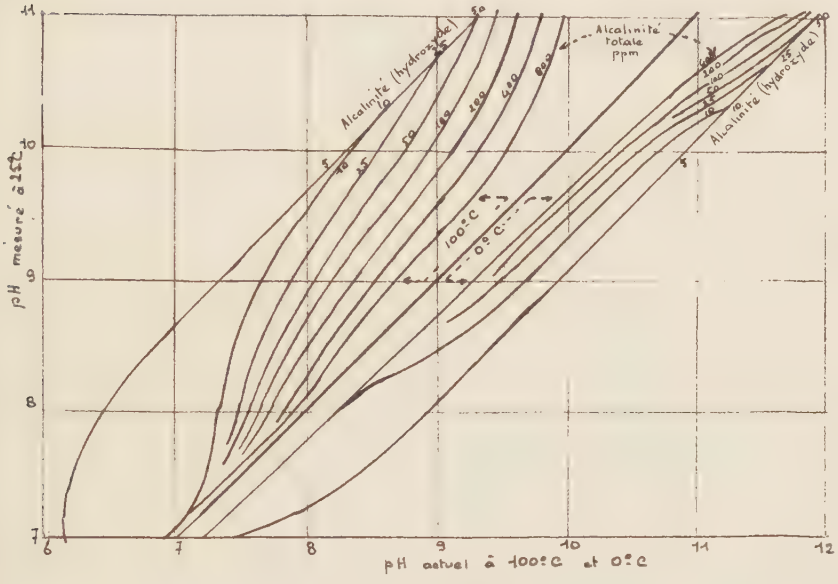


Fig. 23

Vérification de la formule de LANGELIER -

La méthode de Langelier consiste à calculer le pH qu'aurait une eau d'alcalinité donnée, si elle était en équilibre avec CO_3Ca. Il est bien évident que le calcul est applicable dans le cas particulier où l'eau est effectivement à l'équilibre.

Complétant les travaux de Langelier, F.E. de Martini *(88)*, en 1938, a saturé des eaux naturelles avec CO_3Ca. Mesurant alors leur alcalinité et leur teneur en calcium, il a pu calculer, à l'aide de la formule de Langelier, le pH de saturation, qui diffère au maximum de 0,07 du pH d'équilibre mesuré, ce qui confirme, pour les pH compris entre 6,5 et 9,5 la validité de la formule de Langelier.

En réalité, dans ces expériences, les pH avant équilibre, étaient compris entre 7,5 et 8,5, ce qui réduisait le champ des investigations.

La double considération du pH_s fictif calculé à partir de l'analyse de l'eau non en équilibre avec CO_3Ca, et du pH_s correspondant à l'équilibre réel de la même eau mise en contact avec CO_3Ca a malheureusement amené une certaine confusion.

Introduction de la première constante de dissociation. Relation avec les travaux de Tillmans.

On a :

$$\frac{(\overset{+}{H})\ (CO_3\overset{-}{H})}{(CO_2 \text{ tot.})} = K_1 = 4{,}54 . 10^{-7}$$

d où :

$$pH = \log \left\{ \frac{(CO_3\overset{-}{H}) \text{ en } CO_3Ca . 0{,}88}{CO_2 \text{ ppm} . 4{,}54 . 10^{-7}} \right\}$$

soit :

$$pH = \log (CO_3\overset{-}{H}) \text{ exprimé en } CO_3Ca + \log (0{,}1938 . 10^{7}) - \log CO_2$$

ou

$$\log CO_2 = 6{,}2874 + \log (CO_3\overset{-}{H} \text{ en } CO_3Ca) - pH$$

Pour simplifier, on confond généralement activité et concentration. Dans l'équation de Tillmans, nous avions :

$$pH = \log \left\{ 0{,}203 . 10^{7} \quad \frac{\text{Alc. en ppm } CO_3Ca}{CO_2 \text{ libre ppm}} \right\}$$

Le facteur 0,61 était utilisé pour convertir l'alcalinité CO_3Ca à son équivalent en CO_2 au lieu de 0,88, et pour K_1 la valeur

$3{,}07 . 10^{-7}$ au lieu de $4{,}54 . 10^{-7}$. Ces deux « erreurs » se compensant, l'équation de Tillmans est très proche de l'équation ci-dessous :

$$\log CO_2 \# 6{,}3 + \log (\text{alc. en } CO_3Ca \text{ mg/l}) - pH$$

L'expression de la loi d'action de masse utilisant la première constante de dissociation n'est pas utilisée par Langelier. Elle introduit, en effet, la variable CO_2 qui n'est pas considérée et n'intervient pas non plus dans les autres équations .

Il est intéressant de rechercher si le calcul et la mesure de CO_2 libre (base de la théorie de l'agressivité de Tillmans) donnent des résultats équivalents . La phénolphtaléine virant à 7,9 et non à 8,3 (pH théorique du bicarbonate) donne des résultats erronés : il faut évidemment faire un dosage avec mesure potentiométrique du pH . La coïncidence n'est pas mauvaise, mais pour les faibles valeurs de CO_2 , aucune indication correcte ne peut être obtenue par titrage . Si l'on veut obtenir des valeurs précises, il faut utiliser les formules :

$$[CO_3\bar{H}] = \frac{Alk + (\overset{+}{H}) - \frac{K_w}{(\overset{+}{H})}}{1 + \frac{2K'_2}{(\overset{+}{H})}} \qquad [C\bar{O}_3] = \frac{K'_2}{(\overset{+}{H})} \cdot \frac{Alk + (\overset{+}{H}) - \frac{K_w}{(\overset{+}{H})}}{1 + \frac{2K'_2}{(\overset{+}{H})}}$$

$$[CO_3H_2] = \frac{(\overset{+}{H})}{K_1} \cdot \frac{Alk + (\overset{+}{H}) - \frac{K_w}{(\overset{+}{H})}}{1 + \frac{2K'_2}{(\overset{+}{H})}}$$

qui se simplifient, pour $4{,}5 < pH < 10$:

$$[CO_3\bar{H}] = \frac{Alk}{1 + \frac{2K'_2}{(\overset{+}{H})}} \qquad [C\bar{O}_3] = \frac{K'_2}{(\overset{+}{H})} \cdot \frac{Alk}{1 + \frac{2K'_2}{(\overset{+}{H})}}$$

$$[CO_3H_2] = \frac{(\overset{+}{H})}{K_1} \cdot \frac{Alk}{1 + \frac{2K'_2}{(\overset{+}{H})}} \qquad [\bar{OH}] = \frac{K_w}{(\overset{+}{H})}$$

E.W. Moore *(102)* a donné en 1939 une représentation graphique de ces équations, en fonction du pH et de l'alcalinité .

Discussion des travaux de LANGELIER :

En 1942, Larson et Buswell *(113)* admettent le bien fondé de l'équation de Langelier, suggérée sous d'autres formes par Tillmans et Strohecker :

$$pH = pK'_2 - pK'_s - \log [C\overset{++}{a}] - \log [Alk] + \log \left[1 + \frac{2K'_2}{[\overset{+}{H}]} \right]$$

Mais il faut utiliser les formules convenables pour le calcul de pK'_2 et pK'_s . D'après Hamed-Scholes *(108)*, on a :

$$pK'_2 = pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}4\sqrt{\mu}}$$

On a aussi :

$$pK'_s = pK_s - \frac{4\sqrt{\mu}}{1 + 3{,}9\sqrt{\mu}}$$

La correction de température utilisée par Langelier est fausse .

La réponse de Langelier à ces objections est que les constantes étant mal connues expérimentalement, on peut leur appliquer des corrections simplifiées .

Si l'on tient compte des corrections suggérées par Larson et Buswell, on obtient les résultats suivants :

Temp. d° C	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80
pK'_s Langelier	7,81	8,03	8,24	8,32	8,40	8,58	8,74	8,90	9,03	9,18
pK'_s Larson	8,02	8,15	8,28	8,34	8,39	8,51	8,62	8,74	8,86	8,97
Différence	- 0,21	- 0,12	- 0,04	- 0,02	+0,01	+0,07	+0,12	+0,16	+0,17	+0,21

Force ionique	0,000	0,005	0,010	0,015	0,020
pK'_s Langelier	8,32	8,04	7,92	7,83	7,76
pK'_s Larson	8,34	8,12	8,05	8,01	7,98
Différence	- 0,07	+0,04	+0,06	+ 0,07	+0,07

Il serait plus rationnel de déterminer par l'expérience, à différentes températures et pour certains types d'eau, les valeurs de pK'_2 et pK'_s, ainsi que la différence $pK'_2 - pK'_s$.

Pratiquement, on utilise les valeurs reproduites dans la table ci-dessous, qui ont servi à Hoover pour établir son nomogramme, , en collaboration avec Riehl .

Force ionique	Sels dissous	25° C			$(pK'_2 - pK'_s)$									
		pK'_2	pK'_s	$\frac{pK'_2}{pK'_s}$	0° C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
0.0000	ppm	10.26	8.32	1.94	2.45	2.23	2.02	1.86	1.68	1.52	1.36	1.23	1.08	0.95
0,0005	20	10,26	8,23	2,03	2,54	2,32	2,11	1,95	1,77	1,61	1,45	1,32	1,17	1,04
0,001	40	10,26	8,19	2,07	2,58	2,36	2,15	1,99	1,81	1,65	1,49	1,36	1,21	1,08
0,002	80	10,25	8,14	2,11	2,62	2,40	2,19	2,03	1,85	1,69	1,53	1,40	1,25	1,12
0,003	120	10,25	8,10	2,15	2,66	2,44	2,23	2,07	1,89	1,73	1,57	1,44	1,29	1,16
0,004	160	10,24	8,07	2,17	2,68	2,46	2,25	2,09	1,91	1,75	1,59	1,46	1,31	1,18
0,005	200	10,24	8,04	2,20	2,71	2,49	2,28	2,12	1,94	1,78	1,62	1,49	1,34	1,21
0,006	240	10,24	8,01	2,23	2,74	2,52	2,31	2,15	1,97	1,81	1,65	1,52	1,37	1,24
0,007	280	10,23	7,98	2,25	2,76	2,54	2,33	2,17	1,99	1,83	1,67	1,54	1,39	1,26
0,008	320	10,23	7,96	2,27	2,78	2,56	2,35	2,19	2,01	1,85	1,69	1,56	1,41	1,28
0,009	360	10,22	7,94	2,28	2,79	2,57	2,36	2,20	2,02	1,86	1,70	1,57	1,42	1,29
0,010	400	10,22	7,92	2,30	2,81	2,59	2,38	2,22	2,04	1,88	1,72	1,59	1,44	1,31
0,011	440	10,22	7,90	2,32	2,83	2,61	2,40	2,24	2,06	1,90	1,74	1,61	1,46	1,33
0,012	480	10,21	7,88	2,33	2,84	2,62	2,41	2,25	2,07	1,91	1,75	1,62	1,47	1,34
0,013	520	10,21	7,86	2,35	2,86	2,64	2,43	2,27	2,09	1,93	1,77	1,64	1,49	1,36
0,014	560	10,20	7,85	2,36	2,87	2,65	2,44	2,28	2,10	1,94	1,78	1,65	1,50	1,37
0,015	600	10,20	7,83	2,37	2,88	2,66	2,45	2,29	2,11	1,95	1,79	1,66	1,51	1,38
0,016	640	10,20	7,81	2,39	2,90	2,68	2,47	2,31	2,13	1,97	1,81	1,68	1,53	1,40
0,017	680	10,19	7,80	2,40	2,91	2,69	2,48	2,32	2,14	1,98	1,82	1,69	1,54	1,41
0,018	720	10,19	7,78	2,41	2,92	2,70	2,49	2,33	2,15	1,99	1,83	1,70	1,55	1,42
0,019	760	10,18	7,77	2,41	2,92	2,70	2,49	2,33	2,15	1,99	1,83	1,70	1,55	1,42
0,020	800	10,18	7,76	2,42	2,93	2,71	2,50	2,34	2,16	2,00	1,84	1,71	1,56	1,43

Le nomogramme de Hoover, qui fait l'objet de la fig. 24, traduit la formule de Langelier et permet d'obtenir, graphiquement, la valeur de pH_s.

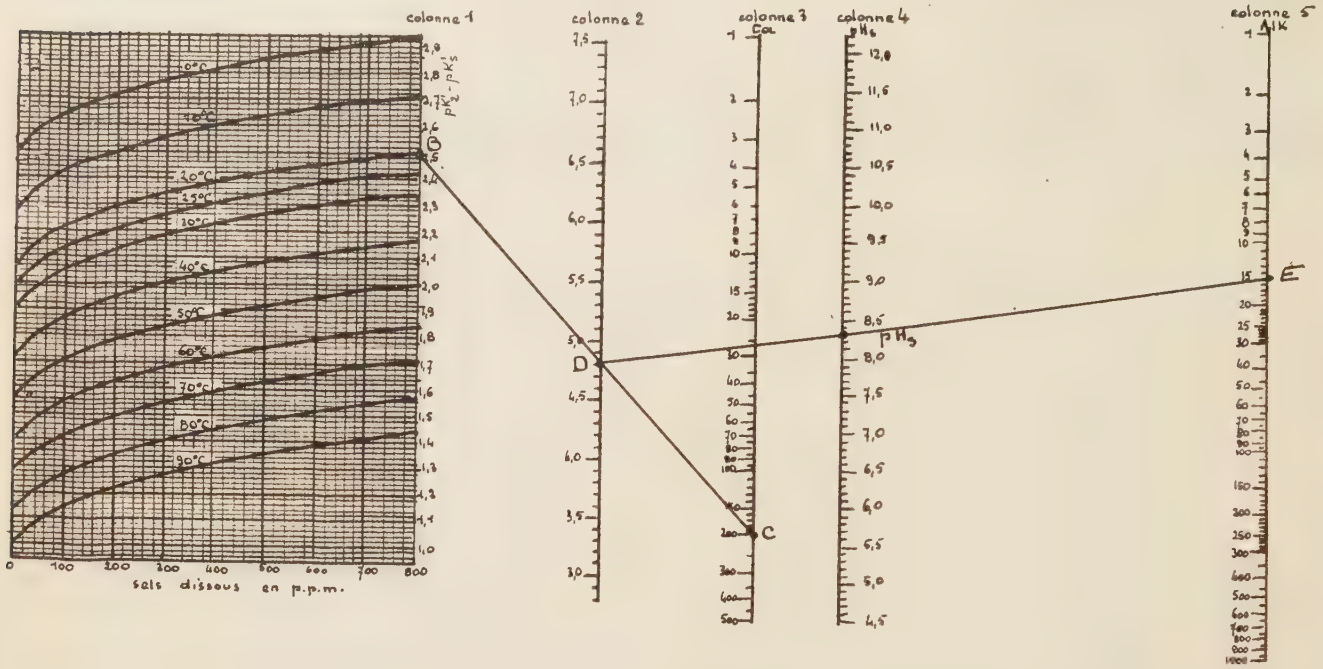


Fig. 24

Connaissant la température et la teneur en sels dissous, on obtient une valeur de $pK'_2 - pK'_s$ représentée par le point B dans la colonne (1).

On joint le point B et le point représentant la teneur en calcium (colonne 3) par une droite qui coupe la ligne pivot en D.

On joint le point D et le point représentant l'alcalinité. On lit pH_s au point de rencontre de DE avec la colonne (4).

En conclusion, on peut dire que, correctement utilisée, la formule de Langelier permet de savoir si une eau est agressive ou non.

Mais « l'indice de saturation » ne donne aucune indication quantitative, et un « essai au marbre » reste indispensable si l'on veut déterminer les quantités de réactif nécessaires au traitement de l'eau.

÷

÷ ÷

Méthode de STROHECKER (75) (1936)

En même temps que Langelier, Strohecker publiait une «nouvelle méthode pour déterminer l'agressivité des eaux» .

Comme la détermination du CO_2 libre, préconisée par Tillmans , ne peut être faite avec précision, il faut trouver un autre critère d'agressivité de l'eau.

On a, d'après Tillmans, pour une eau en équilibre avec CO_3Ca :

$$CO_2 \text{ libre} = (CO_2 \text{ s. c.})^2 . CaO . K$$

En combinant avec

$$\frac{(H) . (CO_3H)}{(CO_2)} = K_1$$

il vient à l'équilibre :

$$pH = 11{,}49 - \log [CaO] - \log [CO_2] \text{ s. c.}$$, concentrations et activités étant confondues

ou, si l'on a des solutions de bicarbonate :

$$pH = 11{,}39 - 2 \log (CO_2 \text{ s. c.})$$

Si l'on connait la valeur réelle du pH, la différence entre les deux valeurs donne une «image» de l'agressivité de l'eau.

Mais CO_2 s.c. à l'équilibre n'est pas connu, à moins d'avoir résolu le problème à étudier . L'auteur doit donc utiliser CO_2 s.c. actuel et supposer que sa valeur est la même à l'équilibre, ce qui est évidemment impossible .

Cette formule est équivalente à celle de Langelier, mais Strohecker semble croire que pH représente le pH de l'eau à l'équilibre, alors qu'il s'agit, et Langelier l'a bien précisé, d'un pH fictif . Cependant, Strohecker signale qu'en appliquant son équation aux exemples de Langelier, il obtient des résultats «encore meilleurs» .

Connaissant le pH d'équilibre, on peut aussi déterminer le CO_2 équilibrant par :

$$[H] = \frac{CO_2 \text{ libre}}{2\ CO_2 \text{ comb.}} . 3{,}07 . 10^{-7}$$

La différence entre le CO_2 réel et le CO_2 équilibrant donne le CO_2 agressif .

Conclusion - La méthode de Strohecker se rapproche de la méthode de Langelier, dans le domaine de validité de la formule de Tillmans . L'application en est limitée par le fait que les auteurs allemands ne tiennent pas compte des activités .

÷
÷ ÷

Méthode de FRANQUIN , VERAIN et MARECAUX (90, 91, 92)

Cette méthode, applicable, d'abord, à la recherche de l'agressivité des eaux douces (1938) a été généralisée et complétée (1939) pour l'étude des eaux naturelles quelconques .

Principe : Pour représenter le système $CO_3Ca/(CO_3H)_2Ca/CO_3H_2$, les auteurs utilisent les variables :

$$x = [CO_3H_2] + \frac{[CO_3\dot{H}]}{2} = (CO_2 \text{ «semi-combiné»} + CO_2 \text{ libre}) \qquad y = \frac{[CO_3\dot{H}]}{2} + [\ddot{CO}_3] = (CO_2 \text{ «combiné»})$$

Ceci présente les avantages suivants

1°) Les courbes «CO_2 total» = C^{te} sont des droites à 45° (pente = 1)

En effet, CO_2 tot. = $y + x = C^{te}$ donne : $y = C^{te} - x$

2°) Les courbes pH = C^{te} sont des droites passant par l'origine , puisque :

$$\frac{[\bar{C}O_3H]\,.\,[\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K'_1 \quad \text{et} \quad \frac{[\ddot{C}O_3]\,.\,[\overset{+}{H}]}{[\bar{C}O_3H]} = K'_2$$

On a :

$$\begin{cases} x = [\bar{C}O_3H]\left[\frac{1}{2} + \frac{[\overset{+}{H}]}{K'_1}\right] \\ y = [\bar{C}O_3H]\left[\frac{1}{2} + \frac{K'_2}{[\overset{+}{H}]}\right] \end{cases}$$

soit :

$$\frac{y}{x} = \frac{[\overset{+}{H}] + 2K'_2}{K'_1 + 2[\overset{+}{H}]} \cdot \frac{K'_1}{[\overset{+}{H}]}$$

Si pH = C^{te}, $[\overset{+}{H}] = C^{te}$ $\quad y = x \,.\, C^{te}$ (Ceci n'est plus exact si l'on ne confond pas «concentrations» et «activités»)

3°) CO_2 combiné (soit y) représente la dureté permanente d'une eau ne contenant que du bicarbonate et du carbonate de Ca.

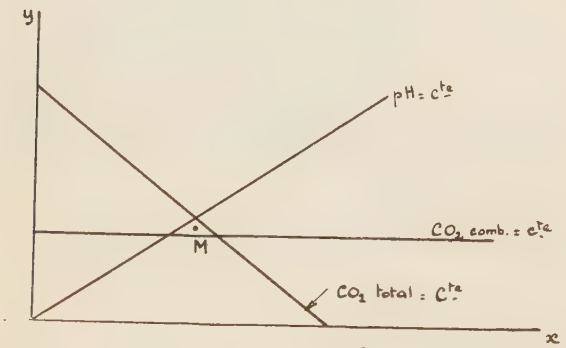


Fig. 25

Bases dela théorie :

Nous remarquons que le point M figuratif d'une eau s'obtient par la connaissance de deux variables. Si l'on connaît le PH, le CO_2 tot, le CO_2 combiné, les 3 droites représentatives de ces éléments ne seront peut être pas concourantes à cause des erreurs d'analyse ou de la présence de sels étrangers. Le point figuratif sera fixé avec une approximation suffisante au centre du triangle d'erreur qu'elles délimitent (fig. 25).

Pour représenter la relation d'équilibre :

$$[\ddot{C}O_3]\ [Ca^{++}] = K'_s$$

il suffit d'exprimer $[CO_3]$ et $[Ca]$ en fonction de x et y, à partir des équations :

$$\frac{[\bar{C}O_3H]\ [\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K'_1 \qquad \frac{[\ddot{C}O_3]\ [\overset{+}{H}]}{[\bar{C}O_3H]} = K'_2$$

$$2\,[\ddot{C}O_3] + [\bar{C}O_3H] + [\bar{O}H] = 2\,[Ca^{++}] + [\overset{+}{H}]$$

Il vient :

$$\begin{cases} x = [\ddot{C}O_3]\left[\frac{[\overset{+}{H}]}{2K'_2} + [\overset{+}{H}]\ \frac{[\overset{+}{H}]}{K'_1 K'_2}\right] \\ y = [\ddot{C}O_3]\ \left[1 + \frac{[\overset{+}{H}]}{2K'_2}\right] \end{cases}$$

d'où :

$$y - x = [\ddot{C}O_3]\left[1 - \frac{[\overset{+}{H}]^2}{K'_1 K'_2}\right]$$

En remplaçant $[\overset{+}{H}]$ par sa valeur $[\overset{+}{H}] = \frac{2K_2}{[\ddot{C}O_3]}(y - [\ddot{C}O_3])$, il vient :

$$[\ddot{C}O_3]^2\left(4\,\frac{K'_2}{K'_1} - 1\right) + [\ddot{C}O_3]\left(y - x - 8y\,\frac{K'_2}{K'_1}\right) + 4\,\frac{K'_2}{K'_1}\,y^2 = 0$$

On peut négliger $4\,\frac{K'_2}{K'_1}$ devant 1 et $8y\,\frac{K'_2}{K'_1}$ devant $(y-x)$

d'où :

$$[\ddot{C}O_3] \neq \frac{(y-x) + \sqrt{(y-x)^2 + 16\,\frac{K'_2}{K'_1}\,y^2}}{2}$$

Comme en première approximation $[\overset{++}{Ca}] = y$, la relation $[\overset{--}{CO_3}]\ [\overset{++}{Ca}] = K'_s$, se traduit par :

$$\frac{4\,K'_2}{K'_1 K'_s}\ y^3 - \frac{K'_s}{y} + y = x$$

Nous ne savons pas si les auteurs sont arrivés à cette même équation, car nous n'avons pas eu les détails de leur calcul . Quoi qu'il en soit, en portant dans cette équation les constantes utilisées par les auteurs (qui varient peu avec la force ionique)

$$K'_1 = 4{,}56 \cdot 10^{-7}$$

$$K'_2 = 5{,}7 \cdot 10^{-11}$$

et la constante apparente K'_s telle que :

$$pK'_s = pK_s - 4\sqrt{\mu} \quad \text{avec } pK_s = 0{,}48 \cdot 10^{-8}$$

(en effet, même en l'absence de sels étrangers, la « C^{te} » K'_s varie beaucoup le long de la courbe d'équilibre) , nous retrouvons la courbe d'équilibre de Franquin .

Les calculs sont effectués pour 25° C.

Remarque

Si l'on néglige $[\overset{+}{H}]$ et $[\overset{-}{OH}]$ dans la relation :

$$2\,[\overset{--}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}] + [\overset{-}{OH}] = 2\,[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}]$$

il reste : $2\,[\overset{--}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}] = 2\,y = 2\,[\overset{++}{Ca}]$

soit $y = \overset{++}{Ca}$, propriété déjà énoncée .

Aux environs de l'origine, on ne peut plus négliger $[\overset{-}{OH}]$, la relation $[\overset{--}{CO_3}] = f(x,y)$ n'est plus simple.

Deux points de la courbe d'équilibre sont remarquables :

1°) L'intersection de la courbe avec la droite pH = 9,97 donne le point A représentatif du « carbonate» . On sait, en effet, que le carbonate de Ca pur, dissous dans l'eau pure, donne un pH de 9,97 à 25° C.

2°) L'intersection avec la droite pH = 8,35 donne le point S représentatif du bicarbonate (fig. 27)(page suivante)

Si le point représentatif M de l'eau est au-dessous de la courbe d'équilibre, l'eau est agressive pour CO_3Ca, s'il est au-dessus, l'eau est incrustante .

Les différents traitements d'une eau sont figurés de manière simple (fig. 26)

1°) L'aération fait évader le CO_2 libre en excès , y reste constant, M décrit une horizontale MM_1 .

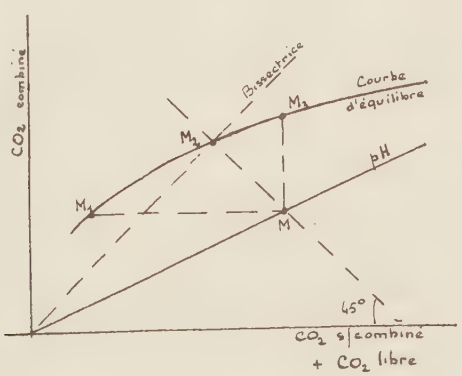
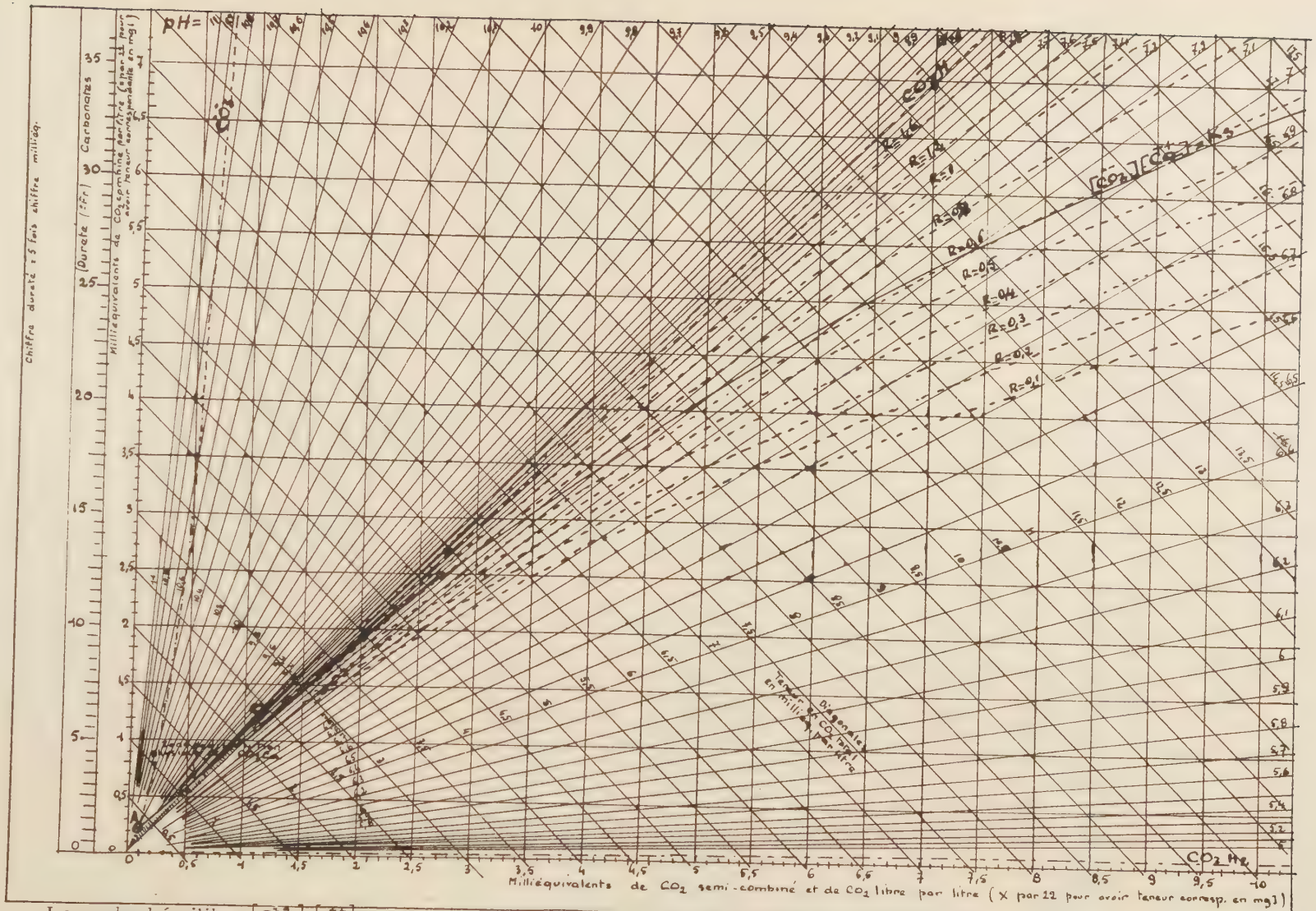


Fig. 26



La courbe d'équilibre $[\overset{=}{CO}_3]\,[\overset{++}{Ca}] = K_s$ n'est valable que pour les eaux ne contenant pas en solution d'autres sels que des bicarbonates.

Les courbes R seront utilisées à la place de cette courbe lorsque les eaux seront «salines». Le nombre R est calculé par une formule faisant intervenir la force ionique μ.

Fig. 27 - GRAPHIQUE DE FRANQUIN- MARECAUX

2°) Le traitement à la chaux ne modifie pas le CO_2 total
Le point figuratif décrit l'oblique CO_2 tot. = C^{te}.

3°) Dans le cas du traitement au CO_3Ca, chaque molécule de CO_2 libre neutralisée donne 1/2 molécule de bicarbonate (le carbonate apportant l autre 1/2 molécule). La somme $x = CO_3H_2 + 1/2\ [\overset{-}{C}O_3H]$ reste donc constante, et le point figuratif décrit une verticale MM_3.

Analytiquement, on peut retrouver les résultats de la façon suivante Si une eau représentée par M (x, y) vient en équilibre au point $M^*(x^*, y^*)$ au contact de CO_3Ca, on doit avoir la relation :

$$[Ca^{++}] - [Ca^{++*}] = \left[[\overset{=}{C}O_3] + [CO_3\overset{-}{H}] + [CO_3H_2]\right] - \left[[\overset{=}{C}O_3^*] + [CO_3\overset{-*}{H}] + [CO_3\overset{*}{H}_2]\right]$$

$$= y + x - [y^* + x^*]$$

Tant que l'on peut négliger les ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$ devant Ca^{++} (Ca > 5° fr.)

$$y = [Ca^{++}]$$

d'où : $$y - y^* = y + x - y^* - x^* \quad \text{soit} \quad x = x^* = C^{te}$$

Le point figuratif M décrit une verticale. En fait, on a

$$2\ [Ca^{++}] + [\overset{+}{H}] = [CO_3\overset{-}{H}] + 2\ [\overset{=}{C}O_3] + [\overset{-}{O}H]$$

En négligeant $\overset{+}{H}$ devant $\overset{-}{OH}$ (pour pH 9 ou 10)

$$[Ca^{++}] \neq y + \frac{K_w}{2[\overset{+}{H}]}$$

Le traitement au CO_3Ca se traduit alors par :

$$x = x^* + \frac{K_w}{2[\overset{+}{H}]} - \frac{K_w}{2[\overset{+*}{H}]}$$

Ainsi, pour des eaux de dureté inférieure à 5° fr. env., le traitement n'est plus représenté par une verticale.

Les auteurs considèrent, en outre, un domaine spécial ASO (fig. 28) situé au-dessous de la courbe d'équilibre. D'après eux, dans ce domaine, il ne *peut* y avoir de CO_2 libre, le pH étant trop élevé (toujours supérieur à 8,4). Cette zone est qualifiée de « zone de dissolution physique de CO_3Ca ». Il n'est pas donné d'autres renseignements sur cette « dissolution ». Pratiquement, nous verrons que l'acte primaire de la dissolution est toujours le passage en solution d'ions $\overset{=}{C}O_3$ et $\overset{++}{C}a$. Les ions $\overset{=}{C}O_3$ pouvant ou non subir des modifications ultérieures, il n'y a donc pas lieu, à notre avis, de distinguer une « dissolution physique ».

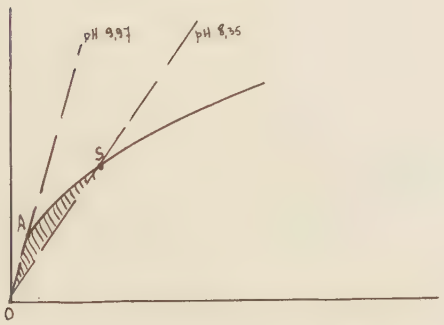


Fig. 28

Conclusion - La représentation donnée par ces auteurs est intéressante et peut rendre de grands services. Elle appelle cependant quelques reproches :

1°) Le graphique est peu lisible. En particulier, pour les faibles teneurs en Ca (<15° fr.) et aux environs de l'équilibre, les droites de pH sont tellement proches qu'on ne peut les distinguer, d'où une faible précision des résultats.

2°) Comme nous venons de le voir, le traitement au CO_3Ca n'est pas étudié pour les très faibles teneurs en Ca.

3°) Enfin, il est tenu compte de façon insuffisante de la présence de sels étrangers. En effet, en présence de ceux-ci, il y a déplacement de la courbe d'équilibre. La constante K'_s varie puisqu'elle est fonction de la force ionique

$$\mu = 1/2\ (c_1 v_1^2 + c_2 v_2^2 + \ldots)$$

Les auteurs ont adopté la relation approchée

$$pK'_s = 8{,}32 - 4\sqrt{\mu}$$

Ils tirent de la relation :

$$[\overset{++}{Ca}]\ [\overset{--}{CO_3}] = K'_s$$

$$\log [\overset{--}{CO_3}] = \log \frac{1}{[\overset{++}{Ca}]} - 8,32 + 4\sqrt{\mu}$$

On peut toujours poser :

$$R' = \log [\overset{--}{CO_3}] + 6$$

soit :

$$R' = \log \frac{1}{[\overset{++}{Ca}]} - 2,32 + 4\sqrt{\mu}$$

Si l'on introduit une nouvelle variable μ, il n'y a plus *une* « courbe d'équilibre » mais un « plan d'équilibre ». Pour distinguer une courbe quelconque de ce plan, il faut se fixer une relation supplémentaire, introduisant la nouvelle variable.

La relation choisie est $R' = C^{te}$. On trace donc un réseau de courbes d'équilibre à R' constant. $R' = 0,1$, $R' = 0,2 \ldots R' = 1,6$ (v. fig. 26)

C'est ainsi que les auteurs, à partir de l'analyse de l'eau,

1°) calculent la force ionique μ

2°) calculent R' en utilisant la valeur de $[\overset{++}{Ca}]$ donnée par l'analyse.

$$R' = \log \frac{1}{[\overset{++}{Ca}]} - 2,32 + 4\sqrt{\mu}$$

Cette courbe R' est alors utilisée comme courbe d'équilibre, à la place de la courbe :

$$[\overset{--}{CO_3}]\ [\overset{++}{Ca}] = K'_s \quad \text{primitivement tracée.}$$

Cette façon de faire n'est valable, comme nous le montrerons, que si les ions étrangers ne modifient pas l'état électrique du système.

L'équation de neutralité électrique sera, en particulier, très fortement modifiée si l'on ajoute des sels ayant un ion en commun avec le système $CO_3Ca / (CO_3H)_2Ca$: les sels de Ca et les bicarbonates, par exemple.

÷
÷ ÷
÷

Travaux de M. POURBAIX (127) (1945)

Introduction - L étude graphique du traitement des eaux par la chaux, entreprise par M. Pourbaix en 1945, présente un intérêt considérable. Elle tente, en effet, de tenir compte des ions étrangers au système, ce qui apporte des modifications profondes à la courbe d'équilibre originale.

Ce travail, assez complexe, est difficile à résumer. Nous tenterons simplement d'en dégager les grandes lignes, en les complétant de commentaires personnels qui les intègreront dans le cadre de cette bibliographie. Une fois encore, les notations pourront être légèrement modifiées pour sauvegarder l'unité de l'exposé. De plus, nous considérerons comme phénomène secondaire la précipitation de magnésie, qui était, en fait, le sujet d'étude principal de M. Pourbaix.

Hypothèse préliminaire

L'eau sera en équilibre avec CO_3Ca ou avec $Ca(OH)_2$. Dans chacun de ces cas, nous supposerons valable la loi usuelle du « produit de solubilité » : nous devrons donc faire intervenir une constante, dont la valeur sera supposée bien connue :

(1) soit $K'_s = [\overset{++}{Ca}]\ [\overset{=}{CO_3}] = 10^{-7,984}$

(2) « $[\overset{++}{Ca}]\ [\overset{-}{OH}]^2 = 10^{-4,40}$

De même, on adoptera pour constantes apparentes de dissociation de l'acide carbonique :

(3) $$K'_1 = \frac{[\overset{-}{CO_3H}]\ [\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = 10^{-6,328} = 4,72.10^{-7}$$

(4) $$K'_2 = \frac{[\overset{=}{CO_3}]\ [\overset{+}{H}]}{[\overset{-}{CO_3H}]} = 10^{-10,195} = 6,38.10^{-11}$$

Les crochets représentent des concentrations.

Evidemment, ceci n'est qu'une approximation, utilisant une valeur moyenne des constantes, qui dépendent, en fait, de la force ionique :

Ainsi : $$pK'_s = 8,274 - 2,21\sqrt{\mu}$$
$$pK'_1 = 6,343 - 0,12\sqrt{\mu}$$
$$pK'_2 = 10,251 - 0,4\sqrt{\mu}$$

La valeur « moyenne » des constantes est obtenue pour une valeur moyenne de $\mu = 0,02$ (800 mg/l de résidu sec env.)

Ce choix arbitraire a été fait parce qu'il concorde avec les valeurs des constantes utilisées par Tillmans. Moyennant cette hypothèse *simplificatrice*, il n'y aura pas lieu d'établir une différence entre « concentration » et « activité ». Les calculs sont effectués à 25° C.

Représentation du système :

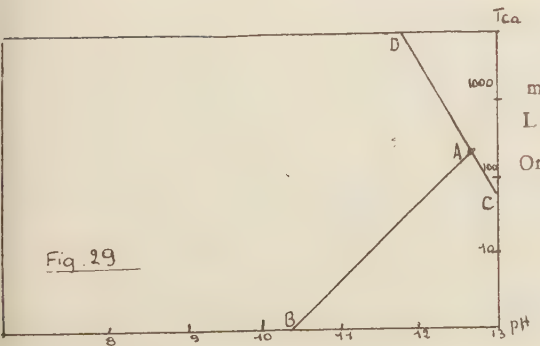


Fig. 29

1°) On porte en abscisse : le pH
en ordonnée : le Ca^{++} total en solution

La variable Ca est exprimée par TCa, en d° fr., d'un emploi plus pratique.
L échelle est logarithmique.

On a : $$TCa = 10.000\ [\overset{++}{Ca}]$$

2°) Saturation en chaux

a) si une solution est saturée en chaux, on doit avoir :

$$[\overset{++}{Ca}]\ [\overset{-}{OH}]^2 = 10^{-4,40}$$

ce qui, avec $[\overset{+}{H}]\ [\overset{-}{OH}] = 10^{-14}$, donne la droite CD (Fig. 29)

$$\log [Ca^{++}] = 23,6 - 2pH \quad \text{ou} \quad (\log TCa = 27,6 - 2pH)$$

Toutes les solutions en contact avec la phase solide chaux auront leur point représentatif sur cette droite .

b) Si, en particulier, on met de la chaux dans de l'eau pure, le pH aura une valeur bien déterminée en fonction de $[Ca^{++}]$

$$2\,[Ca^{++}] = [\overset{-}{OH}]$$

ou $\log [Ca^{++}] = -14,30 + pH$, droite représentée par AB

Lorsque l'eau est saturée, on aboutit au point A :

$$pH = 12,63$$

$$TCa = 214\ d^{o}\ fr \quad (857\ mg/l\ en\ Ca)$$

3°) Saturation en CO_3Ca

Si notre solution est saturée en CO_3Ca (nous ne faisons aucune restriction concernant les caractéristiques de cette solution, si ce n'est que $Ca(OH)_2$ ne doit plus exister en phase solide), les concentrations ioniques devront obéir aux relations :

Saturation en CO_3Ca	$[Ca^{++}]\ [\overset{=}{CO_3}]$	$= 10^{-7,964}$
C^{tes} de dissociation de CO_3H_2	$\dfrac{[\overset{=}{CO_3}]\ [\overset{+}{H}]}{[\overset{-}{CO_3H}]}$	$= 10^{-10,195}$
	$\dfrac{[\overset{-}{CO_3H}][\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]}$	$= 10^{-6,326}$

qui se traduisent respectivement par :

(5) $\log [Ca^{++}] = -7,964 - \log [\overset{=}{CO_3}]$

(6) $\log [Ca^{++}] = 2,231 - pH - \log [\overset{-}{CO_3H}]$

(7) $\log [Ca^{++}] = 8,557 - 2\,pH - \log [CO_3H_2]$

Si l'on fixe $[\overset{=}{CO_3}]$ ou $[\overset{-}{CO_3H}]$ ou $[CO_3H_2]$, ou une combinaison de ces variables, on obtient une relation $[Ca^{++}] = f(pH)$

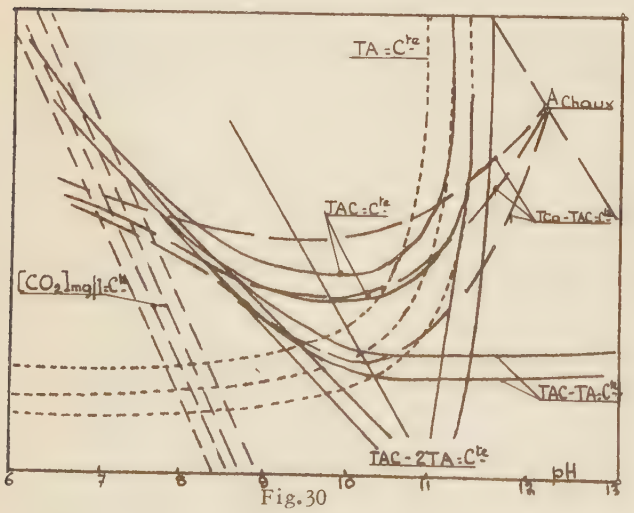


Fig. 30

Schéma de la position des «lignes» tracées par l'auteur

Cette relation supplémentaire est d'ailleurs imposée : c'est la traduction de la neutralité électrique du milieu dont l'auteur ne tient pas compte.

On peut tracer les lignes $[CO_3H_2] = C^{te}$

Comme $[CO_2]$ mg/l = 44,000 $[CO_3H_2]$,on obtiendra pratiquement la relation :

$$\log [Ca^{++}] = 13,2 - 2\,pH - \log [CO_2] \text{ mg/l}$$

(ce sont des droites dans le système d'axes choisi)

Les données qui résultent d'une analyse d'eau sont, en fait, le TA et le TAC .

$$TA \neq 5.000\ \left[[\overset{-}{OH}] + [\overset{=}{CO_3}]\right]$$

$$TAC \neq 5.000\ \left[[\overset{-}{OH}] + 2\,[\overset{=}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}]\right]$$

On pourra construire les lignes d'indice $TA = C^{te}$ (ou $[\overset{=}{CO_3}] + [\overset{-}{OH}] = C^{te}$). Ces lignes présentent deux branches rectilignes

une pour les pH élevés ($[\ddot{C}O_3]$ négligeables vis-à-vis de $[\ddot{O}H]$) et une pour les pH faibles . Elles ont pour équation :

$$\log [Ca^{++}] = -7{,}964 - \log (C^{te} - \frac{K_w}{[\overset{+}{H}]})$$

L'auteur trace également les lignes d'indice TAC - TA = C^{te}

ou : $$[\ddot{C}O_3] + [\ddot{C}O_3H] = C^{te}$$

soit : $$[\ddot{C}O_3] \left[1 + \frac{[\overset{+}{H}]}{10^{-10{,}195}} \right] = C^{te}$$

En portant dans la relation (5) , on obtient :

$$\log [Ca^{++}] = -7{,}964 + \log \left[1 + \frac{[\overset{+}{H}]}{10^{-10{,}195}} \right] + K \text{ (constante)}$$

Ces lignes présentent deux branches rectilignes relatives aux pH supérieurs à 11,6 ($[CO_3H]$ négligeable vis-à-vis de $[\ddot{C}O_3]$) et aux pH inférieurs à 8,8 ($[\ddot{C}O_3]$ négligeable vis-à-vis de $[\ddot{C}O_3H]$) .

Quant aux lignes d'indice TAC = C^{te} ou : $[\ddot{O}H] + 2[\ddot{C}O_3] + [\ddot{C}O_3H] = C^{te}$, on peut aisément les construire par points à l'aide des deux familles de courbes précédentes .

Enfin, les lignes d'indice TAC - 2 TA = C^{te} (ou $[\ddot{C}O_3H] - [\ddot{O}H] = C^{te}$) peuvent présenter de l'intérêt pour le traitement des eaux par la chaux .

Ces lignes permettent de repérer les points représentatifs des différentes solutions considérées . Il est très important de souligner, et ceci n'a pas été fait par l'auteur, que, seules les eaux en *équilibre* avec CO_3Ca pourront être repérées de cette manière . En effet, les courbes précédentes ont été établies en utilisant la relation $[\ddot{C}O_3][Ca^{++}] = K^0_s$. Une eau quelconque devra être repérée par les variables pH et Ca .

Les lignes d'indice TCa - TAC = C^{te} ont un intérêt considérable puisque TCa - TAC = 10.000 $[Ca^{++}]$ - 5.000 $[[\ddot{O}H] + 2[\ddot{C}O_3] + [\ddot{C}O_3H]]$ représente la neutralité électrique . Ces lignes constituent un « fuseau dont les extrémités se resserrent fortement autour de 2 droites qui représentent respectivement des solutions de $(CO_3H)_2Ca$ pour lesquelles TCa = T (CO_3H) et des solutions de $Ca(OH)_2$, pour lesquelles TCa = T (OH) (fig. 31)

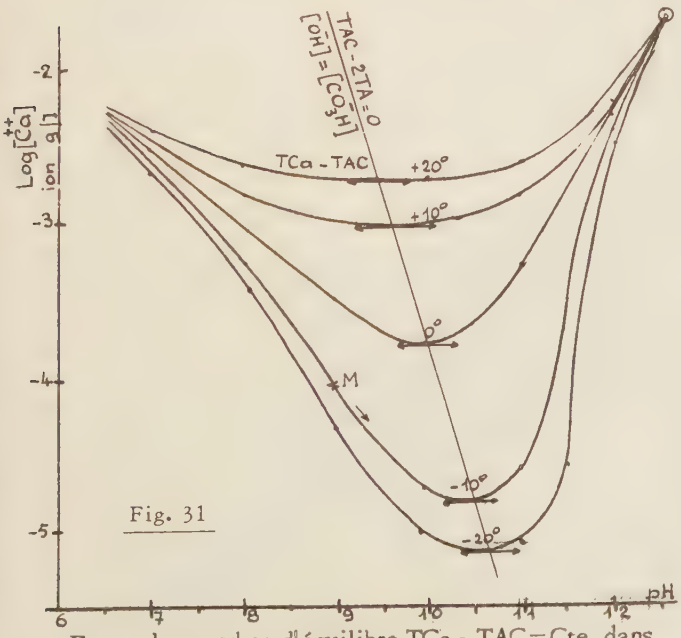


Fig. 31

Forme des courbes d'équilibre TCa - TAC = Cte, dans le système d'axes log Ca (pH)

Nous allons montrer que ces courbes sont, en outre, des courbes d'*équilibre* avec CO_3Ca , et qu'une solution quelconque en équilibre avec le calcaire, a son point représentatif sur une courbe TCa - TAC = C^{te} , la constante étant déterminée par la teneur en ions étrangers au système .

A cet effet, considérons tout d'abord la solubilité de CO_3Ca dans l'eau pure .

Le CO_3Ca se dissout selon les réactions :

$$CO_3Ca = Ca^{++} + \ddot{C}O_3$$

et $$CO_3Ca + OH_2 = Ca^{++} + \ddot{C}O_3H + \ddot{O}H$$

On doit donc avoir à la fois d'après Pourbaix

$$[Ca^{++}] = [\ddot{C}O_3H] + [\ddot{C}O_3] \qquad (8)$$

et $$[\ddot{O}H] = [\ddot{C}O_3H] \qquad (9)$$

Note : En fait, ceci n'est pas rigoureusement exact . On a bien :

$$[Ca^{++}] = [\ddot{C}O_3H] + [\ddot{C}O_3]$$

(en négligeant CO_3H_2 , supposé inexistant aux pH élevés) , mais l'équilibre électrique s'écrit :

$$2\,[Ca^{++}] + [H^{+}] = 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^{-}] + [OH^{-}]$$

en remplaçant :

$[Ca^{++}]$ par $[CO_3H^{-}] + [CO_3^{--}]$

$$2\,[CO_3H^{-}] + 2\,[CO_3^{--}] + [H^{+}] = 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^{-}] + [OH^{-}]$$

ou

$$[CO_3H^{-}] + [H^{+}] = [OH^{-}]$$

Comme on sait que le pH obtenu est 10 environ, il est plausible de négliger $[H^{+}]$ devant $[OH^{-}]$.

De plus, nous avons vu que :

$$TCa = 10{,}000\,[Ca^{++}]$$
$$TAC - TA = 5{,}000\,\left[[CO_3^{--}] + [CO_3H^{-}]\right]$$
$$TAC - 2\,TA = 5{,}000\,\left[[CO_3H^{-}] - [OH^{-}]\right]$$

Les deux conditions (8) et (9) se traduisent donc par :

$$TCa = 2\,(TAC - TA)$$

$$TAC - 2TA = 0$$

d'où, par combinaison : $TCa - TAC = 0$

Les caractéristiques de la solution obtenue par la saturation en CO_3Ca d'une eau pure, exempte de CO_2 libre sont celles du point de rencontre de la droite $TAC - 2\,TA = 0$, avec la courbe $TCa - TAC = 0$.

On trouve $TCa = 1{,}6°$ fr. (16 mg/l en CO_3Ca)

$$pH = 10{,}00$$

Si, maintenant, on considère une eau saturée en CO_2, , sous une pression P, l'attaque de CO_3Ca s'effectue suivant la réaction :

$$CO_2 + CO_3Ca + OH_2 \rightarrow Ca^{++} + 2\,CO_3H^{-}$$

ce qui, pour les pH inférieurs à 8,5 , correspond encore à la relation :

$$TCa - TAC = 0$$

qui traduit la condition : $2\,[Ca^{++}] = [CO_3H^{-}]$

puisque : $TAC = 5{,}000\,\left[[OH^{-}] + 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^{-}]\right]$

et que pour les pH inférieurs à 8,5 , $[OH^{-}]$ et $[CO_3^{--}]$ sont négligeables .

On trouve ainsi, en utilisant de plus la relation :

$$\frac{[CO_3H_2]}{P_{CO_2}} = 10^{-1{,}48}$$ qui caractérise la solubilité de CO_2

le tableau suivant :

pression CO_2 (atm.)	0,01	0,1	1
CO_2 libre mg/l	14,6	145,7	1457
TCa	20	43	93
Ca mg/l	80	172	372
pH	7,34	6,67	6,0

Nous pouvons désormais comprendre la signification de la courbe $TCa - TAC = 0$ qui est bien la courbe représentative du système chaux/ CO_3Ca/ $(CO_3H)_2Ca$/ CO_3H_2 en présence de la phase solide CO_3Ca .

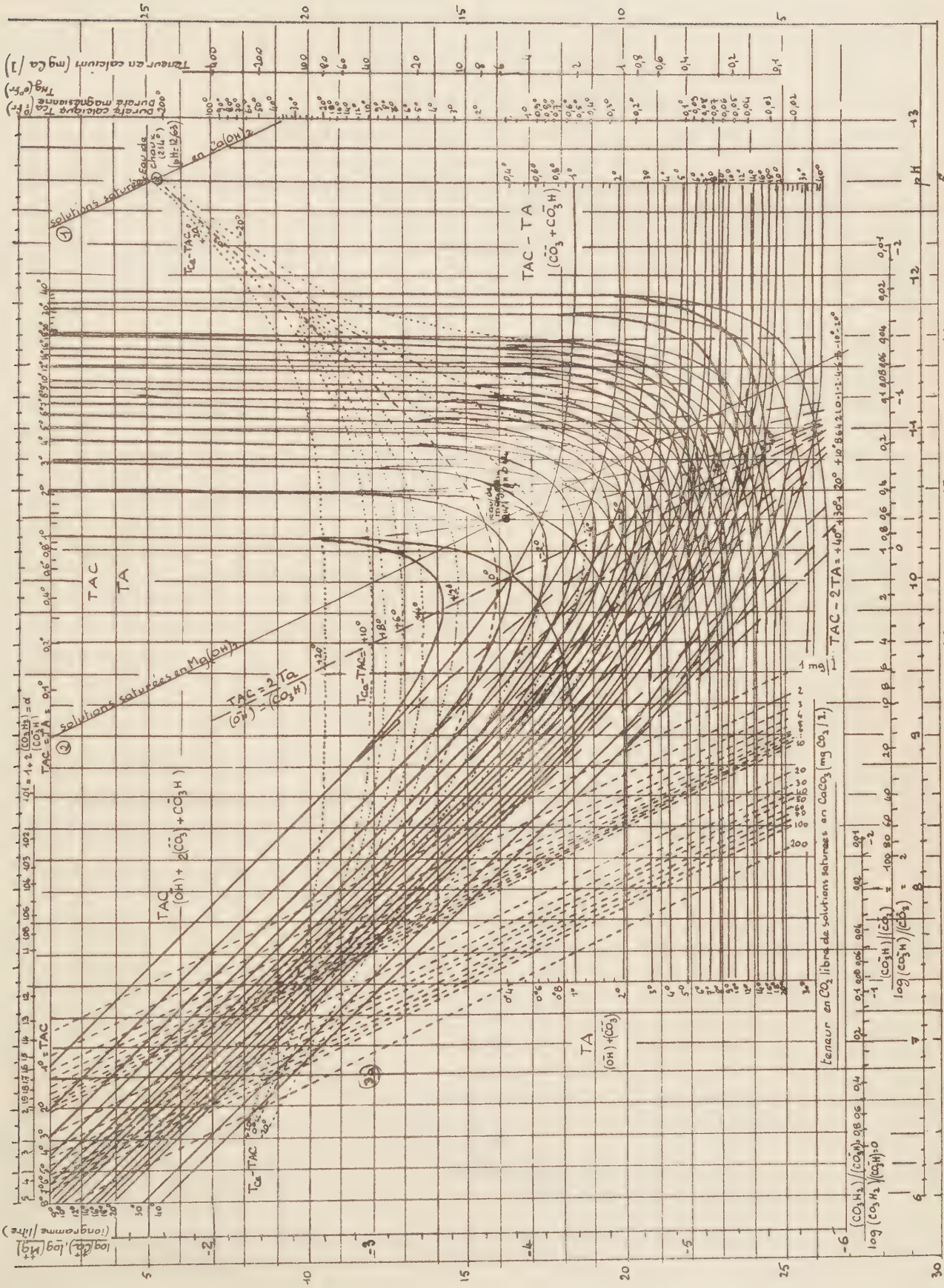


Diagramme général de POURBAIX

Si nous reprenons les équations

$$\begin{cases} \text{de saturation} & [\ddot{C}O_3^{--}]\ [Ca^{++}] = C^{te} \\ \text{de dissociation de } CO_3H_2 & \dfrac{[CO_3\bar{H}]\ [\overset{+}{H}]}{CO_3H_2} = K_1 \\ & \dfrac{[\ddot{C}O_3^{--}]\ [\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K'_2 \\ \text{et} & TCa - TAC = 0 \end{cases}$$

Nous obtenons, en effet, les conditions d'équilibre avec CO_3Ca.

TCa - TAC = 0 n'est autre que la traduction de la neutralité électrique du système, condition qui doit toujours être vérifiée. Cette particularité ne semble pas avoir été prise en considération par l'auteur.

$$TCa = 10.000\ [Ca^{++}]$$

$$TAC = 5.000\ \left[[\ddot{O}H^-] + 2\ [\ddot{C}O_3^{--}] + [CO_3\bar{H}]\right]$$

TCa - TAC donne : $2\ [Ca^{++}] = [\ddot{O}H^-] + 2\ [\ddot{C}O_3^{--}] + [CO_3\bar{H}]$

En fait, l'équation de neutralité serait : $[\overset{+}{H}] + 2\ [Ca^{++}] = [\ddot{O}H^-] + 2\ [\ddot{C}O_3^{--}] + [CO_3\bar{H}]$

Mais, pour les pH élevés, $[\overset{+}{H}]$ est négligeable devant $[\ddot{O}H^-]$ et pour les pH plus faibles (inférieurs à 8,5) $[\overset{+}{H}]$ est négligeable devant $[Ca^{++}]$, ce qui conserve une valeur pratique à la considération de la courbe TCa - TAC = 0

Cas des eaux contenant des ions étrangers :

Si les ions étrangers ne sont pas susceptibles au cours des variations de pH, de produire un corps insoluble, la nouvelle courbe d'équilibre sera une courbe $TCa - TAC = C^{te}$.

Cette relation est toujours l'expression de la neutralité électrique de la solution, à condition de négliger $[\overset{+}{H}]$ devant les autres termes.

Ainsi, en ajoutant des ions étrangers A^+ et B^-, l'équation des charges devient :

$$2\ [Ca^{++}] + [\overset{+}{H}] + [\overset{+}{A}] = [\bar{B}] + [\ddot{O}H^-] + 2\ [\ddot{C}O_3^{--}] + [CO_3\bar{H}]$$

$$TCa - TAC \neq 5.000\ \left[[\bar{B}] - [\overset{+}{A}]\right] = C^{te}$$

Selon le signe de TCa - TAC (ici, intervient le fait qu'on trouvera en solution une majorité d'ions étrangers *positifs* ou *négatifs*), les nouvelles courbes se trouvent au-dessus ou au-dessous de la courbe TCa - TAC = 0

APPLICATIONS -

1°) Neutralisation d'une eau par la chaux :

L'eau évolue le long de la courbe d'équilibre sur laquelle se trouve placé le point figuratif à l'origine (voir fig. 31).

Si le volume de la solution varie (traitement par l'eau de chaux) c'est le produit (TCa - TAC).V, qui doit demeurer constant (V : volume de sol.)

Minimum de solubilité

Chacune des lignes à $TCa - TAC = C^{te}$ présente une tangente horizontale (c'est-à-dire un minimum de la teneur en Ca) et ceci au point de rencontre avec la droite TAC - 2 TA = 0, c'est-à-dire $[CO_3\bar{H}] = [\ddot{O}H^-]$

Nous avons vu précédemment que cette condition était aussi une des caractéristiques d'une solution de CO_3Ca dans l'eau pure exempte de CO_2.

Une épuration à la chaux est donc bien réussie si elle conduit à une eau dont le TAC est double du TA, condition bien connue des techniciens.

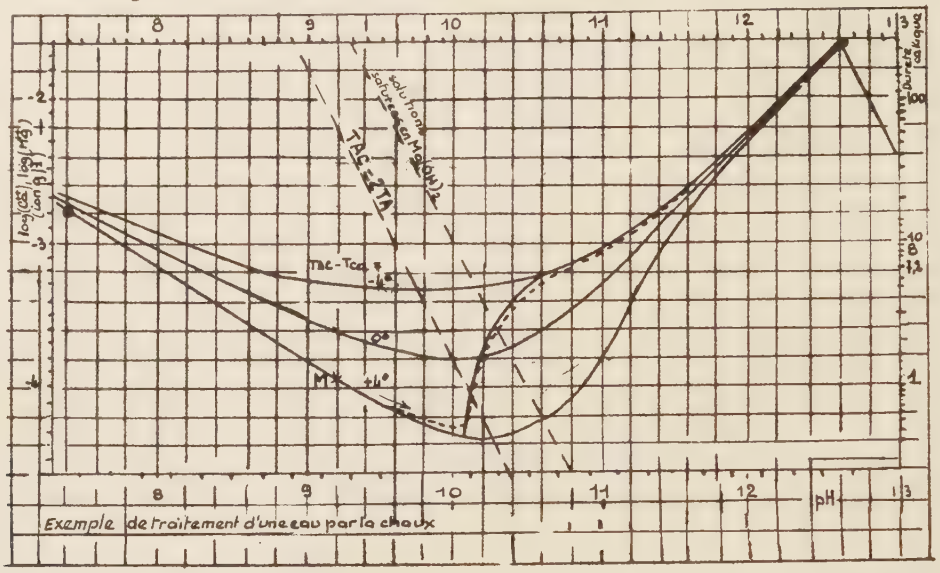
2°) Formation d'un corps insoluble :

Prenons l'exemple d'ions Mg^{++}. Au cours d'une neutralisation par la chaux, la loi de variation TCa - TAC = C^{te} demeure valable tant que le pH de saturation en magnésie n'est pas atteint (pH repéré par l'équation : log [Mg] = 17,02 - 2 pH). A partir de ce pH, il précipite de la magnésie et l'indice TCa - TAC augmente progressivement, d'une valeur égale à la diminution de la dureté magnésienne.

Fig.32

-----Traitement par eau de chaux saturée

——Traitement par lait de chaux



Représentation de Tillmans- On peut faire un changement de variable, et reporter les courbes précédentes dans le système d'axes CO_2 libre / CO_2 semi-combiné, préconisé par Tillmans. La « courbe de Tillmans » n'est autre que la courbe TCa - TAC = 0. Mais ce diagramme (voir page suivante) s'applique en plus au cas général d'eaux pour lesquelles la différence TCa - TAC présente une valeur quelconque.

L'emploi de ce diagramme est absolument classique, à condition de choisir correctement la courbe d'équilibre à considérer :

a) pour le traitement par CO_3Ca, on fait passer par le point représentatif de l'eau avant équilibre, une droite de pente - 1. L'intersection avec la courbe d'équilibre convenable fournit le point d'équilibre de l'eau à étudier.

b) pour le traitement à la chaux, on trace une droite de pente - 2.

La courbe d'équilibre est repérée par la différence TCa - TAC, donnée par l'analyse. Cette différence reste constante, même si l'eau de départ n'est pas à l'équilibre, puisque nous savons qu'elle est uniquement fonction des ions étrangers au système (nous supposons que ces ions restent en solution, c'est-à-dire qu'ils ne forment pas de produits insolubles).

Exemple (donné par l'auteur)

Soit à rechercher la teneur en CO_2 agressif d'une eau qui présente les caractéristiques suivantes :

TAC = 16° (70,4 mg/l de CO_2 s. c.)
TCa = 10°
CO_2 = 30 mg/l (libre)
pH = 7,0

soit : TCa - TAC = - 6°

On obtient les caractéristiques de saturation suivantes :

	Trait. par CO_3Ca	Trait. Chaux
CO_2 libre	12 mg/l	9 mg/l
pH	7,48	7,56
TAC	20°	18,2°
CO_2 agressif	30 - 12 = 18 mg/l	30 - 9 = 21 mg/l
indice saturation*	7,0 - 7,48 = - 0,48	7 - 7,56 = - 0,56

* Cet indice de saturation est différent de celui de Langelier puisqu'il s'agit du pH_e d'équilibre d'une eau de TAC 20, tandis que le pH_s de Langelier correspondait au pH d'équilibre d'une eau de TAC = 16

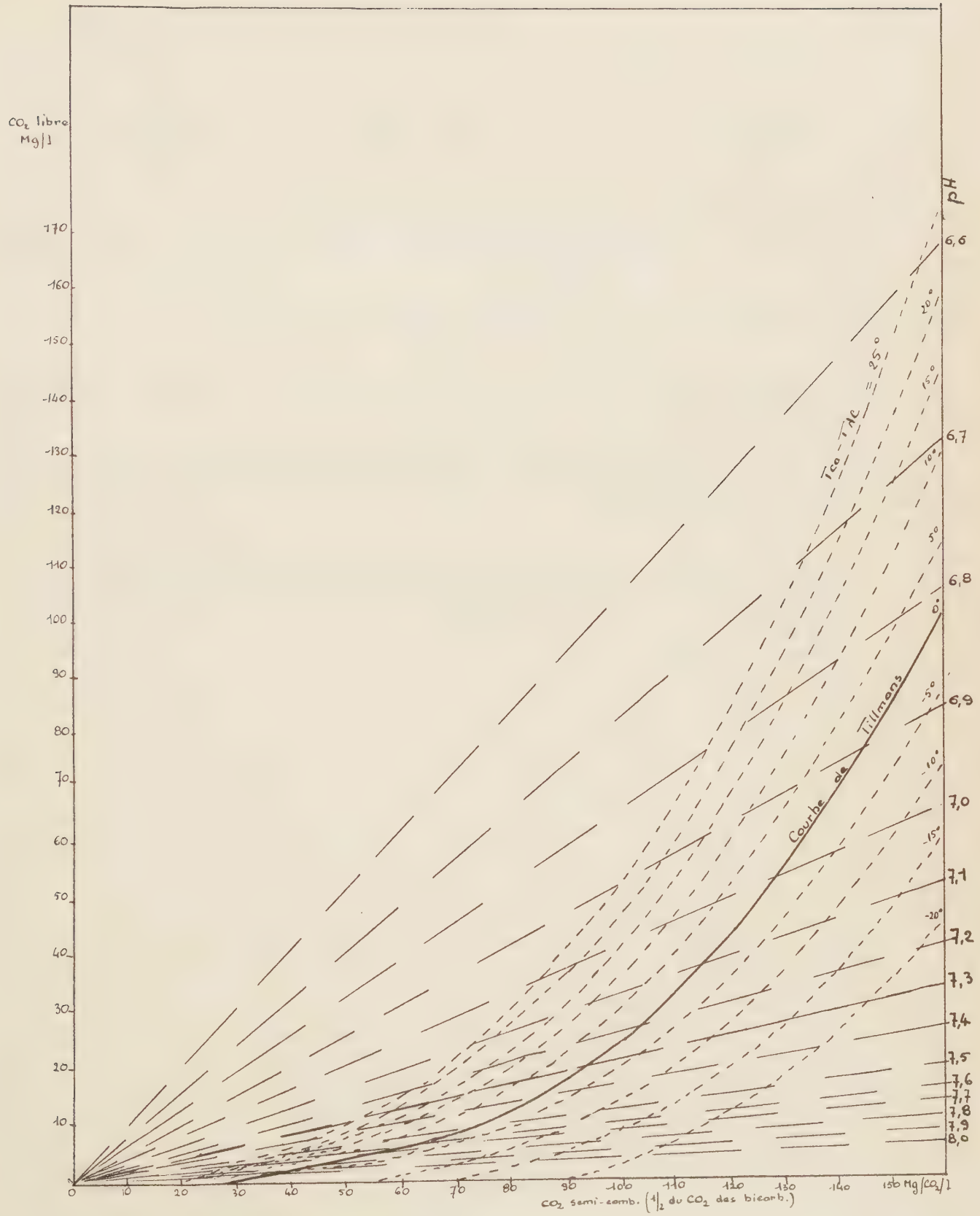


Fig. 33 Diagramme pour l'Etude de l'Agressivité des Eaux

Si l'on avait utilisé la courbe de Tillmans, on aurait trouvé :

	Trait. par CO_3Ca	Trait. chaux
CO_2 libre	15 mg/l	12 mg/l
pH	7,38	7,42
TAC	19,2°	17,9°
CO_2 agressif	30 - 15 = 15 mg/l	30 - 12 = 28 mg/l
Indice satur.	7 - 7,38 = - 0,38	7 - 7,42 = - 0,42

Le travail de M. Pourbaix est important pour les raisons suivantes :

1) Il introduit une représentation log Ca = f (pH) qui permet de traduire le système étudié dans tout le domaine de variation du pH .

2) Il tient compte de l'action des ions étrangers . Malheureusement, il n'introduit dans cette action qu'une seule variable : elle traduit la modification de l'équation de neutralité électrique .

Il n'est pas tenu compte de l'action de la force ionique.

Il est curieux de constater que le phénomène inverse se produisait dans le travail précédent : M. Franquin introduisait seulement la variable « force ionique» .

Seul, Langelier tient compte des deux actions, en calculant les constantes pour chaque valeur de la force ionique , et en introduisant le terme s = alcalinité (à cette restriction près que l'auteur semble prendre seulement en considération dans ce terme, les ions étrangers «positifs») .

En résumé :

M. Pourbaix a effectué ses calculs en se basant sur une valeur de la force ionique moyenne .

- pour une force ionique vraie inférieure à cette valeur (teneur en Ca faible), les teneurs en Ca trouvées seront trop fortes .
- pour une force ionique vraie supérieure à la « valeur moyenne» (teneur en Ca forte), les teneurs en Ca trouvées seront trop faibles .

÷

÷ ÷

IIème Partie

ETUDE DE LA NEUTRALISATION
APPLICATION AUX MELANGES D'ACIDES ET AUX BIACIDES
CAS PARTICULIER DE L'ACIDE CARBONIQUE

I - INTRODUCTION

La complexité de la littérature que nous venons d exposer ne fait aucun doute. Elle effraie même l Ingénieur spécialisé dans le traitement des eaux qui n a pas le loisir de consulter les ouvrages originaux et se trouve souvent en présence de commentaires insuffisants ou inexacts. Même en possession de tous les documents on ne peut résoudre, en général, un problème pratique, car les méthodes proposées sont compliquées ou approximatives .

Tenant compte de cette complexité nous avons du consacrer un chapitre séparé à l étude des différentes théories émises jusqu à maintenant. Il aurait été plus élégant de ne les introduire que progressivement au cours de l exposé de nos travaux, mais un tel procédé risquait de rendre plus difficile la compréhension de l ensemble.

Evidemment, nous n avons pu, au cours de ce chapitre, que présenter un résumé; nous avons essayé de le faire aussi simple que possible, en complétant souvent par des observations personnelles les explications fournies par les auteurs. Nous espérons n avoir pas trahi leur pensée, en tentant de la préciser.

Les théories du système chaux carbonate de calcium-bicarbonate acide carbonique sont nombreuses. Il n existe à l origine, entre elles, que de faibles différences : choix des variables indépendantes, limitation du domaine d application, introduction des corrections d activité, prise en considération des ions étrangers. Mais aucune théorie ne tient compte correctement de ces différents facteurs .

La définition de « l agressivité» semble donner lieu à des difficultés plus considérables encore : il faut d abord spécifier la nature du matériau attaqué . On envisagera, en général, l agressivité pour le carbonate de calcium, puisque n intervient, en pratique, que le domaine où il représente la phase solide stable à l équilibre. Il faut ensuite caractériser cette «agressivité» par une grandeur qui en donne, si possible, une représentation correcte . Tillmans a fait jouer ce rôle au «gaz carbonique» agressif, valeur n'offrant de l intérêt que dans un domaine limité .

Ce choix présente encore d autres défauts : nous avons vu, d'une part, que la définition du « CO_2 agressif» présentait une légère difficulté (la variable correctement définie ne s obtient que par une méthode graphique) , d autre part, nous avons pu constater que l emploi de cette image a eu pour conséquence la création, par analogie, d une terminologie compliquée . Nous nous trouvons en présence de gaz carbonique « combiné» , « semi-combiné» , «libre» , « équilibrant» , dénominations qui n apportent aucune simplification.

Langelier a préféré introduire un « indice» sans rapport avec l agressivité, au prix d un calcul fastidieux auquel on pourra d ailleurs substituer la méthode graphique de Hoover.

Nous définirons tout simplement, au cours de notre étude, l agressivité pour CO_3Ca , comme la quantité de carbonate de calcium que peut attaquer une eau donnée avant d atteindre l équilibre.

Quoi qu il en soit, des lois communespeuvent se dégager de notre aperçu bibliographique, dont la principale est la considération simultanée des deux dissociations de l acide carbonique . Une étude de la dissociation des mélanges d acides, que nous exposerons à titre préliminaire, va nous montrer le bien fondé de cette conception . En effet, il n était pas évident, a priori, que lors d un mélange de deux acides de forces différentes, il faille tenir compte dans tout le domaine des pH de la dissociation simultanée des deux acides . On pouvait supposer que la dissociation de l acide le plus faible n intervenait que lorsque l acide fort était neutralisé, autrement dit que chaque dissociation avait un domaine d existence limité .

Les expériences tentées sur les neutrali sations de biacides ne permettent pas de mettre en relief les deux dissociations, et nous devons opérer par analogie .

Neutralisation du mélange d un acide « fort» et d un acide « faible»

Nous avons étudié la neutralisation d un mélange de $n_1$cc de ClH et $n_2$cc de CH_3COOH par une solution de soude décinormale . Ensuite, on neutralise séparément n_1^{cc} de ClH et n_2^{cc} de CH_3COOH pour effectuer une comparaison .

Mesures :

On ajoute à 4^{cc} d une solution de ClH N/5 des quantités variables d une solution d acide acétique 1, 2, 8 ^{cc} en complétant toujours le volume à 20^{cc} par addition d eau distillée .

On neutralise en ajoutant de petites quantités de la solution de soude , à l aide d une burette, dans le vase de mesure d un « Titriskop*» et le pH est observé après chaque addition. La solution est agitée en permanence par un

*Le Titriskop est un pHmètre électronique muni d une électrode de verre et d une électrode au calomel. Cet appareil spécialement étudié pour permettre les mesures de pH au cours des neutralisations, est construit par les Ets METROHM.

agitateur magnétique .

Des précautions sont nécessaires pour éliminer l'action du gaz carbonique de l'air :

- les solutions d'acides et de soude sont fraîches et maintenues en flacons bouchés pendant leur préparation ,
- les différentes neutralisations sont effectuées presque sans interruption et aussi rapidement que possible ,
- enfin, un barbotage d'azote empêche l'invasion du gaz carbonique au cours des mesures . Cette précaution n'est d'ailleurs pas indispensable, et en son absence, des résultats satisfaisants ont été enregistrés.

Après chaque addition, il faut attendre le temps nécessaire à la stabilisation du pH . Cette stabilisation est plus rapide dans le cas de l'acide chlorhydrique que dans celui de l'acide acétique.

La variation du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée est traduite par la figure n° 34 . 3 (voir page suivante) . La température reste constante pendant les mesures (20°) .

La courbe 0 correspond à la neutralisation de ClH seul
« 1 « « de ClH additionné de 1^{cc} de CH_3COOH
« 2 « « « « 2^{cc} «
« 4 « « « « 4^{cc} «
« 8 « « « « 8^{cc} «

La courbe 1' correspond à la neutralisation de 1^{cc} de CH_3COOH seul
« 2' « « 2
« 4' « « 4
« 8' « « 8

Au début de la neutralisation du mélange d'acides, tout se passe comme si l'on avait une solution de ClH pur, mais les courbes se séparent nettement, bien avant que l'on ait ajouté les n^{cc} de la solution de soude qui sont nécessaires à la neutralisation de ClH . Par contre, après l'addition de cette quantité de soude, on obtient le pH qu'aurait la solution d acide acétique seul . Tout se passe comme si l'acide chlorhydrique n'intervenait plus et la neutralisation se poursuit exactement comme celle de l'acide acétique.

En résumé, nous pouvons dire que la présence de l'acide faible a profondément modifié la courbe de neutralisation de l'acide fort : ceci ne peut être dû qu'à la dissociation du deuxième acide, même pour un pH faible bien inférieur au pH qu'il présenterait s'il était seul en solution .

La neutralisation de ClH est terminée à un pH de 3,2 en présence de 8^{cc} de CH_3COOH .

Etude théorique :

Envisageons d'abord le cas de l'acide fort seul .

L'acide AH est supposé complètement dissocié, ce qui correspond à l'équation :

$AH \rightarrow A^- + H^+$; $[A^-]$ est égal à C_1 , concentration de l'acide au départ .

La dissociation de l'eau se traduit par :

$$[H^+]\ [OH^-] = K'_w$$

Ajoutons de la soude . L'équation de neutralité électrique s'écrit, à chaque instant :

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+]$$

Pour simplifier, nous supposerons dans tous nos calculs les sels de sodium formés complètement dissociés . $[Na^+]$ représente donc la quantité de soude ajoutée, variable (x) de notre représentation graphique .

La relation précédente s'écrit encore :

$$C_1 + \frac{K'_w}{[H^+]} = [H^+] + [Na^+] \quad \text{ou} \quad [H^+]^2 + [H^+]\ ([Na^+] - C_1) - K'_w = 0$$

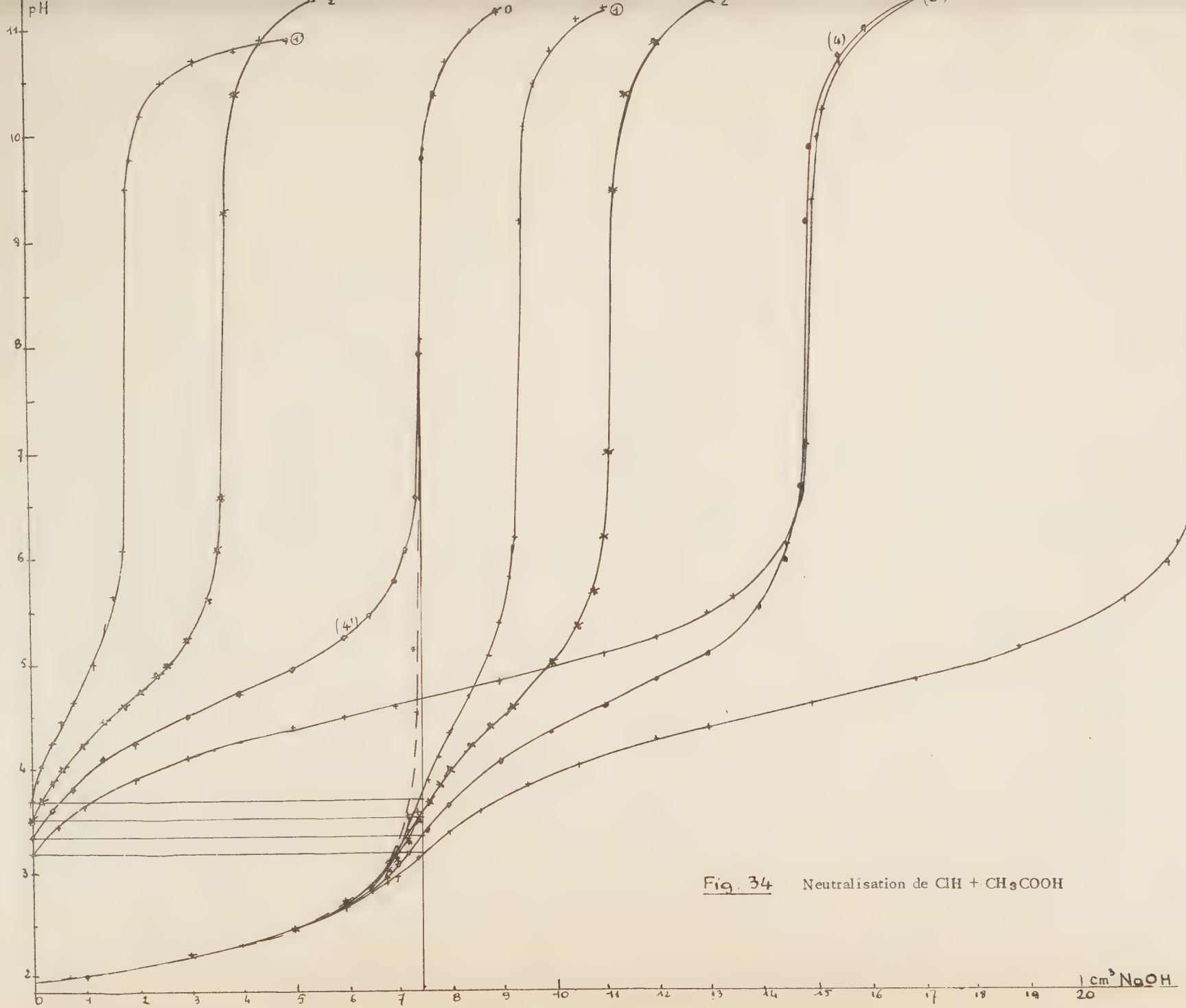


Fig. 34 Neutralisation de ClH + CH_3COOH

d'où l'équation de la courbe de neutralisation :

$$[\overset{+}{H}] = \frac{C_1 - [\overset{+}{Na}] + \sqrt{(C - [\overset{+}{Na}])^2 + 4 K'_w}}{2}$$

Cette équation n'est explicite que si nous supposons K'_w constant, ce que nous admettrons en première approximation .

Des points particuliers se déduisent de cette équation :

Avant le début de la neutralisation et en négligeant la constante de dissociation de l'eau :

$$[\overset{+}{Na}] = 0 \qquad \text{d'où :} \qquad [\overset{+}{H}]_o = C_1$$

Lorsque l'on a obtenu la neutralité :

$$[\overset{+}{Na}] = C_1 \qquad \text{d'où :} \qquad [\overset{+}{H}]_N = \sqrt{K'_w}$$

Nous allons maintenant effectuer un calcul semblable pour un acide faible . La dissociation de cet acide étant incomplète, nous avons l'équilibre :

$$BH \rightleftarrows \overset{-}{B} + \overset{+}{H}$$

Et la concentration initiale d'acide étant C_2, nous avons la relation :

$$[BH] = C_2 - [\overset{-}{B}]$$

Tandis que l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre nous donne :

$$\frac{[\overset{-}{B}]\,[\overset{+}{H}]}{[BH]} = K'_2 \quad \text{ou} \quad [\overset{-}{B}]\,[\overset{+}{H}] = K'_2 C_2 - K'_2\,[\overset{-}{B}]$$

soit :

$$[\overset{-}{B}] = \frac{K'_2 C_2}{[\overset{+}{H}] + K'_2}$$

Et en ajoutant NaOH, on obtient l'équation de neutralité électrique :

$$[\overset{-}{B}] + [\overset{-}{OH}] = [\overset{+}{H}] + [\overset{+}{Na}]$$

$$\frac{K'_2 C_2}{[\overset{+}{H}] + K'_2} + \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} = [\overset{+}{H}] + [\overset{+}{Na}]$$

d'où l'équation de la courbe de neutralisation :

$$[\overset{+}{H}]^3 + [\overset{+}{H}]^2 (K'_2 + [\overset{+}{Na}]) + [\overset{+}{H}] \left([\overset{+}{Na}]\, K'_2 - K'_2 C_2 - K'_w \right) - K'_2\, K'_w = 0$$

Nous pouvons remarquer que si K'_2 devient très grand, nous retrouvons bien l'équation précédente :

$$[\overset{+}{H}]^2 + [\overset{+}{H}]\,[\overset{+}{Na}] - [\overset{+}{H}]\,C_2 - K'_w = 0$$

Avant la neutralisation : $[\overset{+}{Na}] = 0$ et l'on peut négliger les termes en K'_w faibles .

$$[\overset{+}{H}]^3 + [\overset{+}{H}]^2 K'_2 - [\overset{+}{H}]\,K'_2 C_2 = 0$$

$$[\overset{+}{H}] = \frac{-K'_2 + \sqrt{K'^2_2 + 4 K'_2 C_2}}{2}$$

Si K'_2 est faible devant C_2, ce qui est le cas d'un acide faible non infiniment dilué, cette relation se simplifie et devient :

$$[\overset{+}{H}] = \frac{\sqrt{4 K'_2 C_2}}{2} = \sqrt{K'_2 C_2}$$

Elle est souvent exprimée sous la forme :

$$pH = 1/2\ pK'_2 - 1/2 \log C_2$$

Si l'on envisage le cas de la courbe (4°) , par exemple, qui correspond à :

$$C_2 = 1,125 \cdot 10^{-2}$$

(la soude de neutralisation étant de titre connu, le calcul de la concentration de l'acide peut être effectué après le dosage)

on trouve, en prenant pour l'acide acétique : $K'_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ *

$$[H^+]_o = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}125 \cdot 10^{-2}} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$$

ou pH = 3,35

C'est exactement le pH observé expérimentalement.

Supposons maintenant que l'on ait ajouté la moitié de la soude nécessaire à la neutralisation, ce qui se traduira par

$$[Na^+] = \frac{C_2}{2}$$

L'équation générale devient, en négligeant les termes en K'_w .

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 K'_2 + [H^+]^2 \frac{C_2}{2} - [H^+] K'_2 \frac{C_2}{2} = 0$$

ou :

$$[H^+]^2 + [H^+] \left(K'_2 + \frac{C_2}{2}\right) - K'_2 \frac{C_2}{2} = 0$$

Si l'on néglige $[H^+]$ et K'_w devant C_2, ce qui suppose toujours un acide faible et assez concentré, il reste les termes principaux :

$$[H^+] \frac{C_2}{2} - K'_2 \frac{C_2}{2} = 0 \qquad \text{d'où} \qquad [H^+] = K'_2 \quad \text{et} \quad pH = pK'_2$$

ce qui est une propriété bien connue.

Nous pouvons prendre pour exemple la courbe (1') qui correspond à la neutralisation de 1 cc de la solution d'acide acétique.

Pour $Na = \frac{C_2}{2}$ on peut voir que pH = 4,75, d'où la valeur de K'_2 : $1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Pour les autres courbes, la valeur de K'_2 augmente légèrement, en fonction de la force ionique.

Pour les faibles concentrations, nous reviendrons à l'équation initiale :

$$[H^+]^2 + [H^+] \left(K'_2 + \frac{C_2}{2}\right) - K'_2 \frac{C_2}{2} = 0$$

qui devient, en y remplaçant $[H^+]$ par sa valeur approchée : K'_2

$$K'^2_2 + K'^2_2 + [H^+] \frac{C_2}{2} - \frac{K'_2}{2} C_2 = 0$$

d'où l'on tire :

$$[H^+] = K'_2 - 4 \frac{K'^2_2}{C_2}$$

Lorsque l'on a neutralisé exactement l'acide, $[Na^+] = C_2$

ce qui donne :

$$\boxed{[H^+]^3 + [H^+]^2 (K'_2 + C_2) + [H^+] (C_2 K'_2 - K'_2 C_2) - K'_w [H^+] - K'_2 K'_w = 0}$$

En répétant les approximations précédentes, il reste :

$$[H^+]^2 C_2 = K'_2 K'_w$$

D'où

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K'_2 K'_w}{C_2}}$$

Ce que l'on exprime souvent par la relation

$$\boxed{pH = \frac{pK'_w}{2} + \frac{pK'_2}{2} + 1/2 \log C_2}$$

---

* Nous savons que K'_w et K'_2 sont des fonctions de $[H^+]$, mais dont la variation est relativement faible. Aussi, les considérons-nous dans ce chapitre comme des constantes. S'il fallait expliciter K'_w et K'_2, on obtiendrait des calculs inextricables.

Courbe de neutralisation du mélange d'acides

L'examen des courbes expérimentales nous a montré l'interaction des deux acides et nous a conduit à l'hypothèse de la simultanéité des dissociations : n'importe quel acide est susceptible de fournir des ions H^+ dans tout le domaine despH

Cette hypothèse simple permet de vérifier tous les résultats expérimentaux .

Le premier acide AH est complètement dissocié :

$$AH \rightarrow \bar{A} + H^+$$

avec : $[\bar{A}] = C_1$

Le deuxième donne lieu à un équilibre : $BH \rightleftarrows \bar{B} + H^+$

d'où : $$\frac{[B].[H^+]}{[BH]} = K'_2 = \frac{[\bar{B}].[H^+]}{C_2 - [\bar{B}]} \quad \text{et} \quad [\bar{B}] = \frac{K'_2\, C_2}{[H^+] + K'_2}$$

Après addition de soude, il suffit de traduire la neutralité électrique de l'ensemble :

$$[\bar{A}] + \frac{K'_w}{[H^+]} + \frac{K'_2\, C_2}{[H^+] + K'_2} = [Na^+] + [H^+]$$

ou $$C_1 [H^+] ([H^+] + K'_2) + K'_w ([H^+] + K'_2) + K'_2 C_2 [H^+] = ([Na^+] + [H^+]) [H^+] ([H^+] + K'_2)$$

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 ([Na^+] + K'_2 - C_1) + [H^+] ([Na^+] K'_2 - C_1 K'_2 - K'_w - C_2 K'_2) - K'_w K'_2 = 0$$

Au départ, la quantité $[Na^+]$ est nulle . Si K'_2 est négligeable devant C_1 et $[H^+]$, c'est-à-dire si le deuxième acide est suffisamment faible, il reste :

$$[H^+]^3 - [H^+]^2 C_1 = 0 \qquad [H]_o = C_1$$

C'est le pH de départ de l'acide fort seul .

Lorsque l'on a ajouté la quantité de soude nécessaire à la neutralisation du premier acide : $[Na^+] = C_1$

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 K'_2 + [H^+] (- K'_w - C_2 K'_2) - K'_w K'_2 = 0$$

On trouve le pH qu'on aurait obtenu si le deuxième acide était seul, soit en conservant les approximations précédentes :

$$[H^+] = \sqrt{K'_2 C_2}$$

Par suite de l'augmentation de force ionique, K'_2 peut avoir, en pratique, une valeur légèrement différente de celle admise en l'absence du premier acide .

Après la neutralisation du premier acide, l'acide faible se comporte comme s'il était seul. En effet, on peut toujours écrire :

$$[Na^+] = C_1 + n$$

et en reportant cette valeur dans l'équation générale, on obtient :

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 (C_1 + n + K'_2 - C_1) + [H^+] (C_1 K'_2 + n K'_2 - C_1 K'_2 - K'_w - C_2 K'_2) - K'_w K'_2 = 0$$

C'est exactement, les simplifications effectuées, l'équation de la courbe de neutralisation de l'acide faible.

Des résultats précédents, nous pouvons déduire la part de ce dernier acide dans la production des ions $[H^+]$

L'application sera faite à la courbe (4) (mélange de ClH et CH_3COOH) , pour laquelle $C_1 = C_2 = C$

Elle peut se traduire (en désignant par H' la somme des ions H des deux acides) par :

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 (K'_2 + [Na^+] - C) + [H^+]([Na^+] K'_2 - 2CK'_2 - K'_w) - K'_w K'_2 = 0$$

ou, en négligeant K'_w, approximation justifiée pour les pH inférieurs à 4

$$[H^+]^2 + [H^+] (K'_2 + [Na^+] - C) + [Na^+] K'_2 - 2CK'_2 = 0$$

La racine positive de cette équation est

$$[H^+] = \frac{C - [Na^+] - K'_2 + \sqrt{(C - [Na^+] - K'_2) - 4K'_2([Na^+] - 2C)}}{2}$$

Comme le terme $(C - [Na^+] - K'_2)$ est grand devant $4K'_2 ([Na^+] - 2C)$, on limite le développement du radical, et l'on obtient :

$$[H^+] = C - [Na^+] - K'_2 + \frac{K'_2 (2C - [Na^+])}{C - [Na^+] - K'_2}$$

Par contre, les ions H^+ fournis par l'acide fort répondent à l'équation :

$$[H]^2 + [H] ([Na^+] - C) - K'_w = 0$$

ou $[H] = C - [Na^+]$ tant que l'on peut négliger K'_w devant les autres termes.

Les ions H^+ dus au deuxième acide sont donc :

$$[H^+] - [H] \neq K'_2 \left[\frac{2C - [Na^+]}{C - [Na^+]} - 1 \right] \neq K'_2 \frac{C}{C - [Na^+]}$$

Cette approximation n'est plus valable quand on approche de la neutralisation du premier acide. Nous savons que $[H^+] - [H]$ tend vers $[H^+] = \sqrt{K'_2 C}$

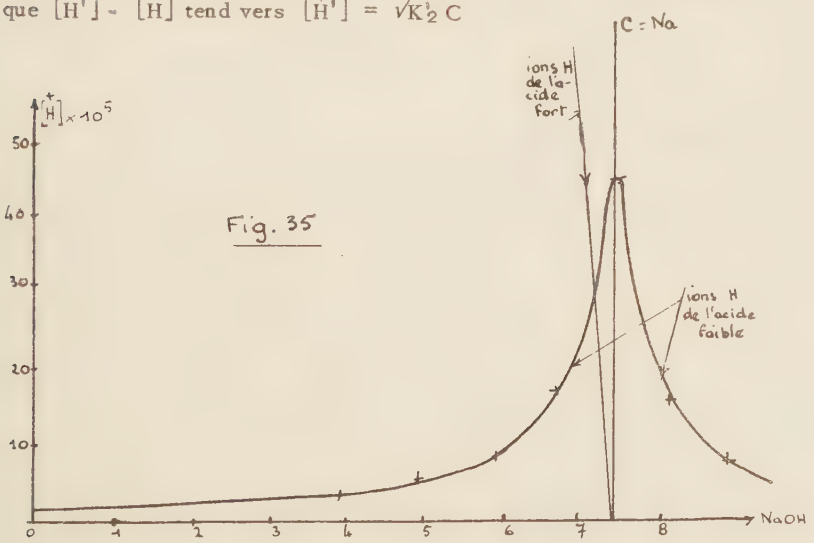


Fig. 35

Ensuite, le calcul est aisé, puisque l'acide faible est seul dissocié.

La participation de chaque acide est représentée sur la figure 35 en fonction de la quantité de soude ajoutée.

Nous voyons qu'un acide faible donne un maximum d'ions H^+ lorsqu'on le met dans un milieu neutre; ce maximum sera d'autant plus important que l'acide sera plus fort et plus concentré.

Etude de la neutralisation d'un mélange de deux acides non entièrement dissociés.

Les acides choisis sont l'acide acétique $(CH_3\ COOH)$ et l'acide borique $(BO_3 H_3)$, dont seule la première dissociation est prise en considération. Les constantes de dissociation de ces acides sont telles que pour le premier, pK est égal à 4,7 et pour le deuxième à 9,2.

Ces acides ont été choisis parce que la différence entre leurs pK est assez proche de celle fournie par l'acide carbonique ($pK_1 = 6,3$, $pK_2 = 10,2$).

Les résultats sont reportés sur la figure 36, la courbe (0) correspondant à l'acide acétique pur, les courbes (2) (12) et (18) correspondant respectivement à l'addition de 2, 12 et 18 centimètres cube de la solution d'acide borique. Ici encore, la neutralisation de l'acide le plus fort est troublée par la présence du deuxième acide.

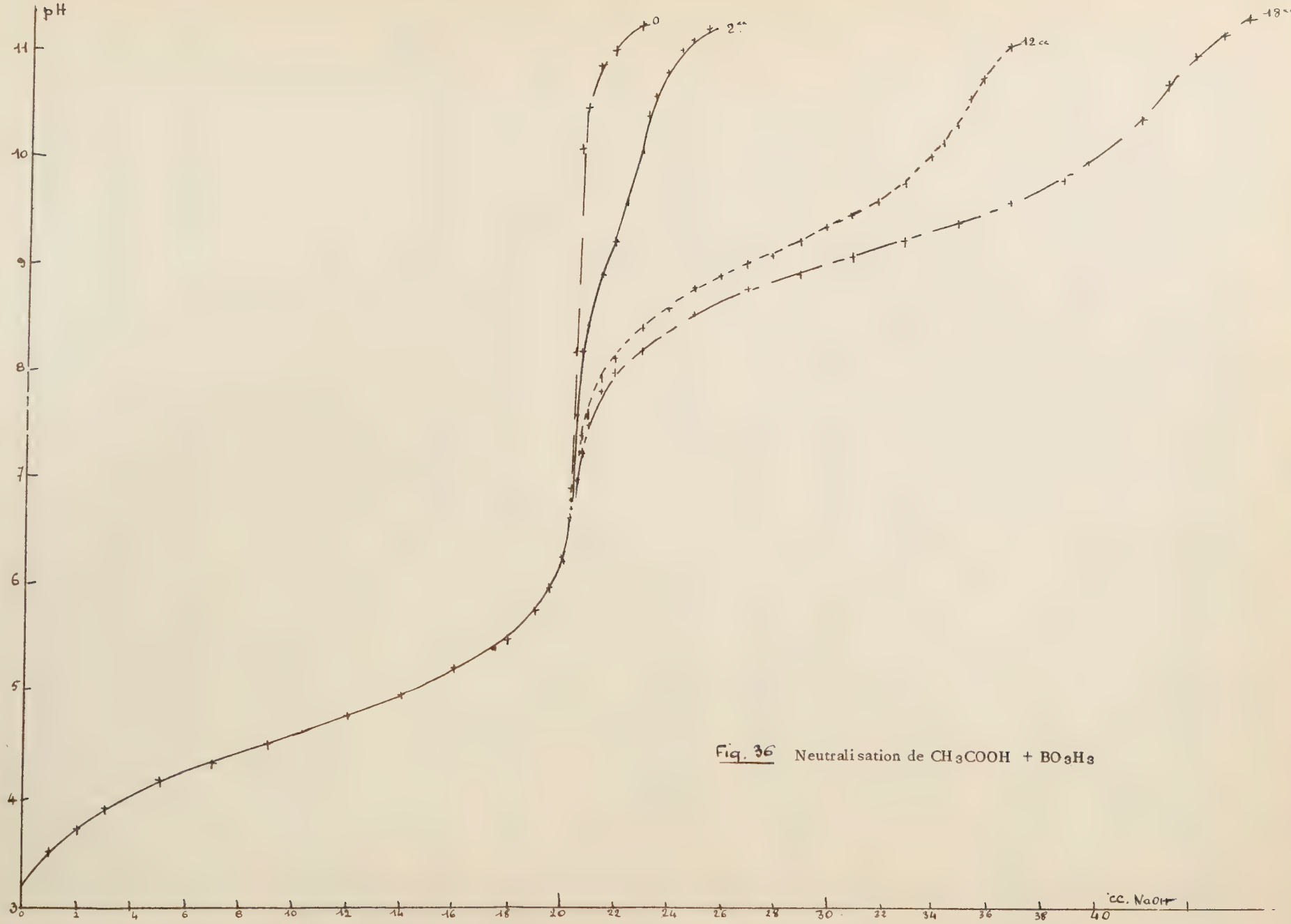


Fig. 36 Neutralisation de CH_3COOH + BO_3H_3

Avec l'aide des résultats précédemment acquis, examinons les conclusions apportées par le calcul : nous avons dû, pour l'étude du mélange d'un acide fort et d'un acide faible, envisager une simultanéité de dissociation des deux acides. Nous obtiendrons de la même manière l'équation de la courbe de neutralisation de deux acides faibles.

Soit donc simultanément, l'application de la loi d'action de masse aux trois équilibres

$AH \rightleftarrows \bar{A} + \overset{+}{H}$ donne : $\dfrac{[\bar{A}] \cdot [\overset{+}{H}]}{[AH]} = K'_1 = \dfrac{[\bar{A}] \cdot [\overset{+}{H}]}{C_1 - [\bar{A}]}$

$BH \rightleftarrows \bar{B} + \overset{+}{H}$ $\dfrac{[\bar{B}] \cdot [\overset{+}{H}]}{[BH]} = K'_2 = \dfrac{[\bar{B}] \cdot [\overset{+}{H}]}{C_2 - [\bar{B}]}$

$OH_2 \rightleftarrows \bar{OH} + \overset{+}{H}$ $[\bar{OH}] \cdot [\overset{+}{H}] = K'_w$

C_1 et C_2 correspondent respectivement aux concentrations des deux acides.

NaOH donne avec ces acides des sels que nous supposerons encore complètement dissociés.

La neutralité électrique s'exprime par :

$$[\bar{A}] + [\bar{B}] + [\bar{OH}] = [\overset{+}{Na}] + [\overset{+}{H}]$$

$$\frac{K'_1 C_1}{[\overset{+}{H}] + K'_1} + \frac{K'_2 C_2}{[\overset{+}{H}] + K'_2} + \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} = [\overset{+}{Na}] + [\overset{+}{H}]$$

D'où l'équation de la courbe de neutralisation :

$$[\overset{+}{H}]^4 + [\overset{+}{H}]^3 ([\overset{+}{Na}] + K'_1 + K'_2) + [\overset{+}{H}]^2 ([\overset{+}{Na}] K'_1 + [\overset{+}{Na}] K'_2 + K'_1 K'_2 - K'_1 C_1 - K'_2 C_2 - K'_w)$$
$$+ [\overset{+}{H}] ([\overset{+}{Na}] K'_1 K'_2 - K'_1 K'_2 C_1 - K'_1 K'_2 C_2 - K'_w K'_2 - K'_w K'_1) - K'_w K'_1 K'_2 = 0$$

Même en supposant les coefficients K'_1, K'_2 et K'_w constants, on aboutit à une formule très compliquée, que nous n'examinerons pas davantage. Signalons seulement qu'elle vérifie, aux erreurs expérimentales près, nos résultats. Le but de cette étude a été surtout l'introduction d'une certaine analogie entre la neutralisation d'un mélange d'acides et celle d'un biacide.

Neutralisation de l'acide carbonique

En neutralisant une solution d'acide carbonique, au moyen d'une solution de soude, nous obtenons la courbe représentative de la fig. 37 (v.page suivante).

L'analogie avec une courbe obtenue au cours de la neutralisation d'un mélange d'acides faibles (fig. 36) est certaine, et justifiera l'hypothèse de la simultanéité des deux dissociations, hypothèse d'ailleurs généralement utilisée.

A chaque instant coexistent donc les équilibres :

$$CO_3H_2 \rightleftarrows \bar{CO_3H} + \overset{+}{H}$$
$$\bar{CO_3H} \rightleftarrows \bar{\bar{CO_3}} + \overset{+}{H}$$
$$OH_2 \rightleftarrows \bar{OH} + \overset{+}{H}$$

qui se traduisent par les formules suivantes, lorsqu'on leur applique la loi d'action de masse :

$$\frac{[\bar{CO_3H}] [\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K'_1 \quad (1) \qquad \frac{[\bar{\bar{CO_3}}] [\overset{+}{H}]}{[\bar{CO_3H}]} = K'_2 \quad (2) \qquad [\bar{OH}] [\overset{+}{H}] = K'_w \quad (3)$$

La neutralité électrique du système devant toujours être respectée, nous devons aussi écrire

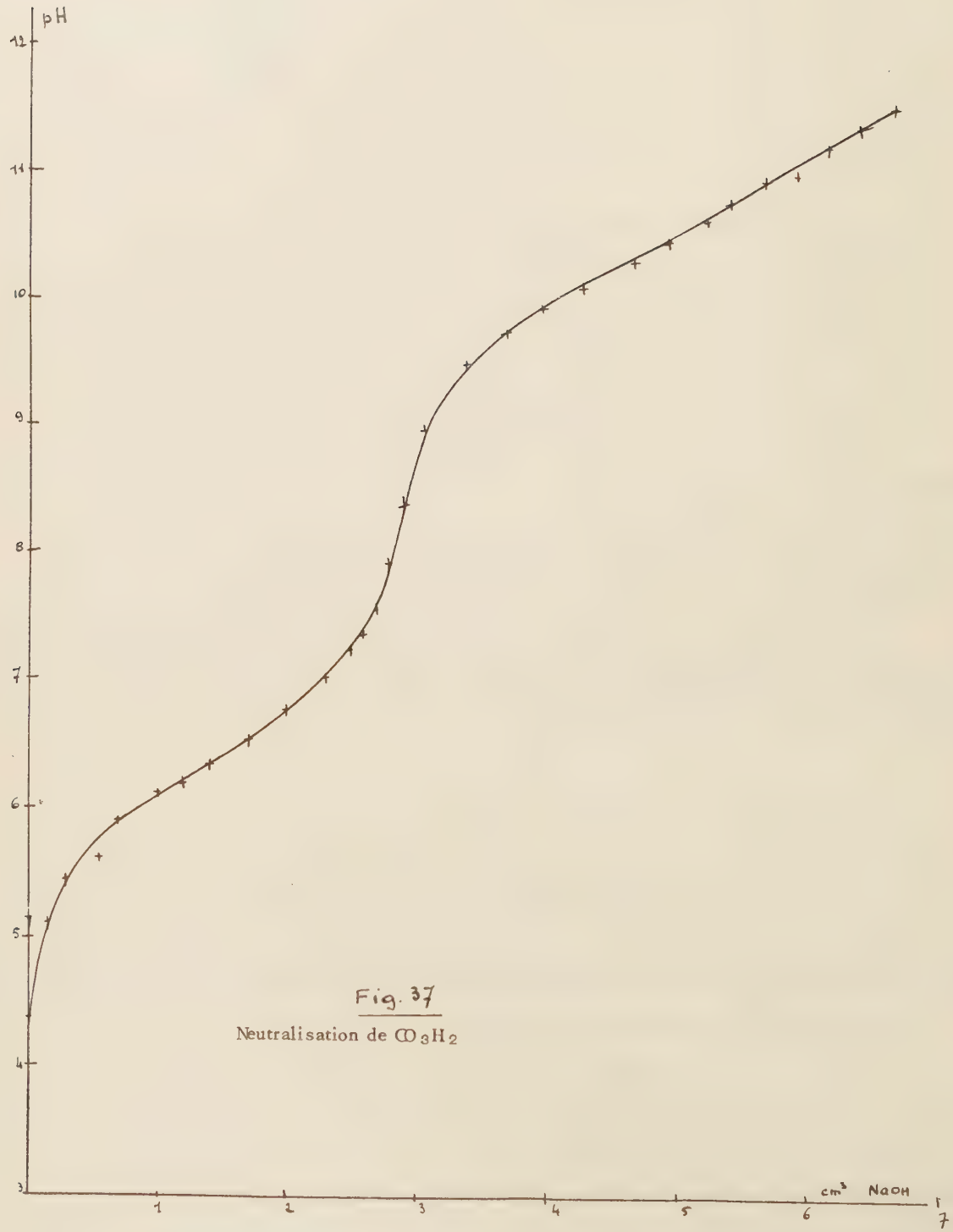


Fig. 37

Neutralisation de CO_3H_2

$$[Na^+] + [H^+] = 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [OH^-] \quad (4)$$

Nous introduirons une équation de concentration* :

$$[CO_3H_2] + [CO_3H^-] + [CO_3^{--}] = C \quad (5)$$

En portant les équations (1) et (2) dans l'expression (5), il vient

$$\frac{[CO_3^{--}]\,[H^+]^2}{K'_1\,K'_2} + [CO_3^{--}]\,\frac{[H^+]}{K'_2} + [CO_3^{--}] = C$$

d'où :

$$[CO_3^{--}] = \frac{CK'_1\,K'_2}{K'_1K'_2 + [H^+]\,K'_1 + [H^+]^2}$$

L'équation (4) devient :

$$[Na^+] + [H^+] = 2\,\frac{CK'_1\,K'_2}{K'_1\,K'_2 + [H^+]\,K'_1 + [H^+]^2} + \frac{CK'_1\,[H^+]}{K'_1\,K'_2 + [H^+]\,K'_1 + [H^+]^2} + \frac{K'_w}{[H^+]}$$

d'où l'équation de la courbe de neutralisation :

$$\boxed{[H^+]^4 + [H^+]^3\,([Na^+] + K'_1) + [H^+]^2\,([Na^+]K'_1 + K'_1K'_2 - K'_w - CK'_1) + [H^+]\,([Na^+]K'_1K'_2 - 2CK'_1K'_2 - K'_w\,K'_1) - K'_wK'_1K'_2 = 0}$$

Pour les pH inférieurs à 8, les termes contenant K'_2 en facteur sont négligeables. Il reste alors :

$$\boxed{[H^+]^3 + [H^+]^2\,([Na^+] + K'_1) + [H^+]\,([Na^+]\,K'_1 - CK'_1 - K'_w) - K'_1\,K'_w = 0}$$

qui est l'expression de la neutralisation de la première acidité .

Si nous revenons à l'équation générale, nous pourrons préciser quelques points remarquables de la courbe .

Le point représentatif de la solution de bicarbonate correspond à la demi neutralisation et se traduit, avec nos conventions, par :

$$[Na^+] = C$$

Il vient :

$$[H^+]^4 + [H^+]^3\,(C + K'_1) + [H^+]^2\,(K'_1K'_2 - K'_w) + [H^+]\,(-CK'_1K'_2 - K'_wK'_1) - K'_wK'_1K'_2 = 0$$

Pour les pH voisins de 8, et en supposant C assez grand devant K'_1 (concentrations supérieures à 10^{-5}), les termes principaux sont :

$$[H^+]^3\,C - [H^+]\,(CK'_1K'_2 + K'_w\,K'_1) = 0$$

$$[H^+]^2 = K'_1\,K'_2 + \frac{K'_w\,K'_1}{C}$$

L'ordre de grandeur, à 25° C, du produit $K'_1\,K'_2$ est : 16.10^{-18}

et celui du terme $K'_wK'_1$ est : 4.10^{-21}

Si la concentration C est assez grande pour que le produit $\frac{K'_w\,K'_1}{C}$ soit négligeable devant $K'_1K'_2$ (C net-

---

* Ce qui différencie le cas d'un biacide de celui d'un mélange d'acides, c'est l'existence d'une seule équation de concentration, au lieu de deux . En effet, dans le cas du mélange d'acide, même en supposant des concentrations égales, on a les deux équations de concentration indépendantes suivantes :

$$[AH] + [A^-] = C$$
$$[BH] + [B^-] = C \quad \text{(en reprenant les notations déjà utilisées)}$$

Ceci parce que le nombre de variables indépendantes est différent dans les deux cas .

tement supérieur à 10^{-2}) , on obtient un résultat bien connu :

$$[\overset{+}{H}]^2 = K'_1 K'_2 \qquad [\overset{+}{H}] = \sqrt{K'_1 K'_2}$$

d'où :

$$pH = 1/2\ pK'_1 + 1/2\ pK'_2$$

Pour de faibles concentrations de bicarbonate, cette formule est insuffisante et l'on doit utiliser l'expression :

$$[\overset{+}{H}]_B = \sqrt{K'_1 K'_2 + \frac{K'_w K'_1}{C}}$$

Le point représentatif de la solution de carbonate correspond, lui, à la neutralisation complète de l'acide carbonique, ce qui est réalisé pour :

$$[\overset{+}{Na}] = 2C$$

L'équation générale devient :

$$[\overset{+}{H}]^4 + [\overset{+}{H}]^3 (2C + K'_1) + [\overset{+}{H}]^2 (CK'_1 + K'_1 K'_2 - K'_w) + [\overset{+}{H}] (- K'_w K'_1) - K'_w K'_1 K'_2 = 0$$

Les termes principaux, pour les pH voisins de 10 , ou supérieurs, sont :

$$[\overset{+}{H}]^2 CK'_1 - [\overset{+}{H}] K'_w K'_1 - K'_1 K'_2 K'_w = 0$$

ou, en simplifiant :

$$[\overset{+}{H}]^2 C - [\overset{+}{H}] K'_w - K'_2 K'_w = 0$$

Si la concentration en carbonate est assez forte, l'expérience montre que le pH obtenu a une valeur voisine de 11,4 . Le terme $[\overset{+}{H}] K'_w$ de l'expression ci-dessus est alors négligeable devant les autres termes, et il reste :

$$[\overset{+}{H}]^2 C = K'_2 K'_w \quad \text{ou} \quad [\overset{+}{H}] = \sqrt{\frac{K'_2 K'_w}{C}}$$

Ce qui nous conduit à l'expression classique :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\ pK'_2 + \frac{1}{2}\ \log C \quad (\text{à } 25^\circ\ C.)$$

Si la concentration en carbonate est peu élevée, et, en particulier, si nous sommes en présence d'un carbonate peu soluble , le pH obtenu est assez faible pour qu'on soit obligé d'employer l'équation plus complète, précédemment énoncée . Elle nous donnera :

$$[\overset{+}{H}]_C = \frac{K'_w + \sqrt{K'^2_w + 4 K'_w K'_2 C}}{2C}$$

Il est alors facile d'obtenir, par le calcul, le pH des solutions de carbonate et de bicarbonate , en fonction de la concentration . En adoptant les valeurs suivantes des constantes, valables pour une température de 20 degrés :

$$K_1 = 4{,}4 . 10^{-7}$$
$$K_2 = 4 . 10^{-11}$$
$$K_w = 0{,}7 . 10^{-14}$$

et en tenant compte des variations de K'_1 , K'_2 , K'_w , en fonction de la force ionique, on trouve :

pour le bicarbonate :		pour le carbonate :	
$C = 10^{-4}$	pH = 8,15	$C = 10^{-4}$	pH = 10
$C = 10^{-3}$	pH = 8,3	$C = 10^{-3}$	pH = 10,6
$C = 10^{-2}$	pH = 8,35	$C = 10^{-2}$	pH = 11,2

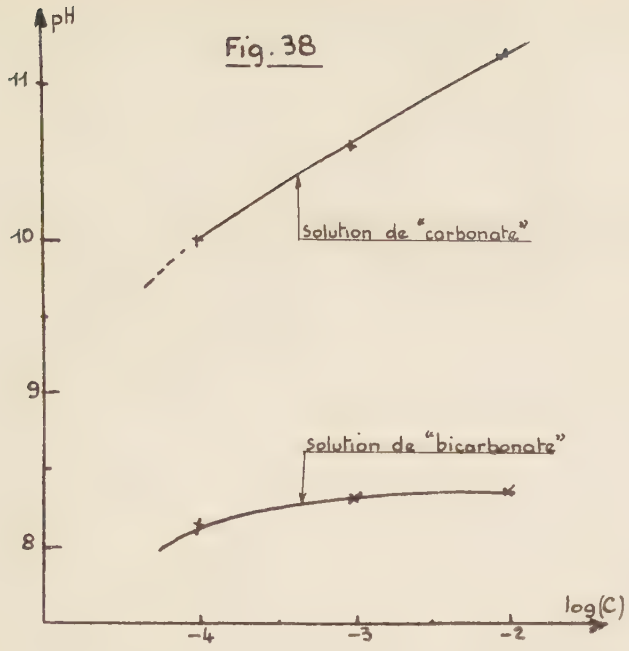


Fig. 38

Ces résultats sont reportés sur la fig. 38 .

Les solutions de bicarbonate, peu concentrées, ont un pH légèrement inférieur à 8,35 , mais n atteignent pas, théoriquement, un pH aussi faible que 6,9, comme le croyait Strohecker *(75)*, à moins d'être infiniment diluées, à une température supérieure à 25 degrés .

Influence du pH sur les dissociations de l'acide carbonique :

Pour une valeur imposée du pH , il est aisé de calculer les concentrations en molécules CO_3H_2 et en ions $\ddot{C}O_3$ et $CO_3\bar{H}$ de la solution, en supposant connue la somme :

$$(1) \quad [CO_3H_2] + [\ddot{C}O_3] + [CO_3\bar{H}] = C$$

et en considérant que K_1' et K_2' gardent des valeurs constantes

Nous avons : , en effet, les expressions :

$$(2) \quad \frac{[\overset{+}{H}] \cdot [CO_3\bar{H}]}{[CO_3H_2]} = K_1' \qquad \text{et} \qquad \frac{[\ddot{C}O_3]\ [\overset{+}{H}]}{[CO_3\bar{H}]} = K_2' \qquad (3)$$

L'expression (2) s'écrit aussi :

$$(2') \quad [CO_3H_2] = [\overset{+}{H}]\ [CO_3\bar{H}]\ \frac{1}{K_1'}$$

En outre, en portant dans (1) la valeur de $[\ddot{C}O_3]$ tirée de (3) , il vient :

$$[CO_3\bar{H}]\ \left[1 + \frac{K_2'}{[\overset{+}{H}]}\right] = C - [CO_3H_2]$$

d'où :

$$[CO_3H_2] = \frac{C\,[\overset{+}{H}]^2}{([\overset{+}{H}] + K_2')K_1'} - \frac{[CO_3H_2]\ [\overset{+}{H}]^2}{K_1'\left([\overset{+}{H}] + K_2'\right)}$$

Nous obtenons alors :

$$[CO_3H_2] = \frac{[\overset{+}{H}]^2}{[\overset{+}{H}]^2 + K_1'\ [\overset{+}{H}] + K_1'K_2'}\ C$$

$$[CO_3\bar{H}] = \frac{K_1'}{[\overset{+}{H}]}\ [CO_3H_2] = \frac{K_1'\ [\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{H}]^2 + K_1'\ [\overset{+}{H}] + K_1'K_2'}\ C$$

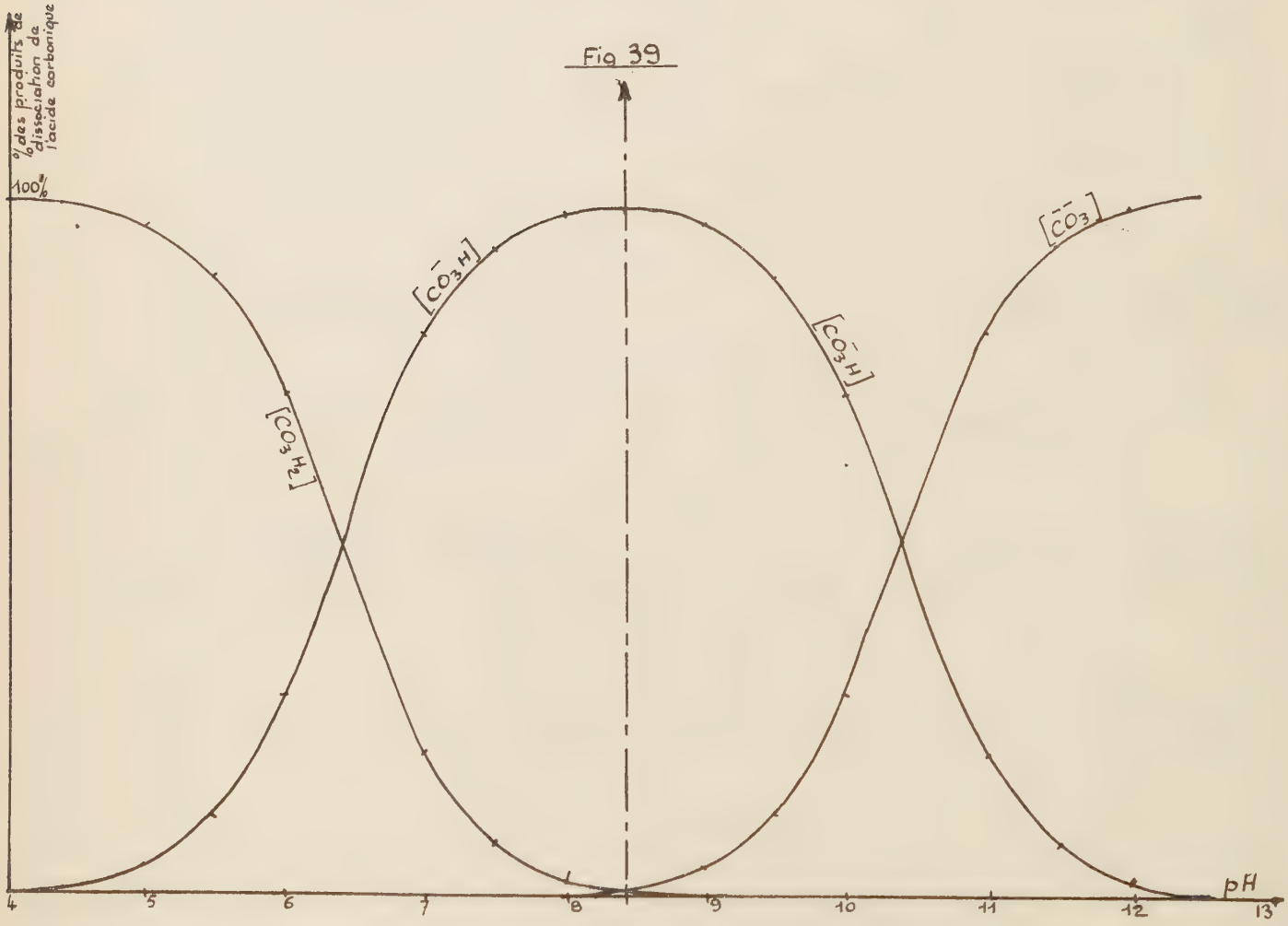
$$[\ddot{C}O_3] = \frac{K_2'}{[\overset{+}{H}]}\ [CO_3\bar{H}] = \frac{K_1'K_2'}{[\overset{+}{H}]^2 + K_1'\ [\overset{+}{H}] + K_1'K_2'}\ C$$

Voici, calculés à partir des formules ci-dessus, les pourcentages des différents produits de dissociation

pH	$[CO_3H_2]$	$[CO_3\bar{H}]$	$[C\bar{\bar{O}}_3]$
4,4	99%	1%	négligeable
4,5	98,75	1,25	«
5	96,1	3,9	«
5,5	88,8	11,2	«
6	71,4	28,6	«
6,4	50	50	«
6,5	44,3	55,7	«
7	20	80	«
7,5	7,5	92,4	0,1

pH	$[CO_3H_2]$	$[CO_3\bar{H}]$	$[C\bar{\bar{O}}_3]$
8	2,1%	97,5%	0,4%
8,4	1	98	1
9	0,5	95,6	3,9
9,5	0,1	88,7	11,2
10	négligeable	71,4	28,6
10,4	«	50	50
11	«	20	80
11,5	«	7,5	92,5
12	«	2,5	97,5

Il est intéressant de traduire graphiquement ces résultats . C'est ce que nous avons fait figure 39 .



Cette figure est symétrique par rapport à l'axe passant par pH = 1/2 ($pK_1^1 + pK_2^1$) = 8,4

L'axe de symétrie correspond aussi au maximum de la courbe $[C\bar{O}_3H]$ et à l'égalité $[C\bar{\bar{O}}_3] = [CO_3^-H]$. Nous savons que pH = 1/2($pK_1^1 + pK_2^1$) est aussi le pH du point représentatif d'une solution de bicarbonate concentrée. Il n'en est plus de même lorsque la solution est fortement diluée.

Si $[CO_3^-H] = [CO_3H_2]$, pH = pK_1^1, s'il égale $[CO_3]$, pH = pK_2^1, ce qui se déduit immédiatement des équations de la loi d'action de masse (expressions 2 et 3 de la page précédente) .

Ce graphique est indispensable pour les calculs de force ionique ; il permet, lorsqu'on connait le pH d'une eau, de déterminer facilement la nature et la concentration des ions associés à l'ion métallique .

ETUDE PRATIQUE DE LA NEUTRALISATION DE L'ACIDE CARBONIQUE PAR LA CHAUX -

Si nous neutralisons une solution d'acide carbonique par une solution de chaux, nous obtenons expérimentalement une courbe représentative, telle que la courbe (2) de la figure 40 .

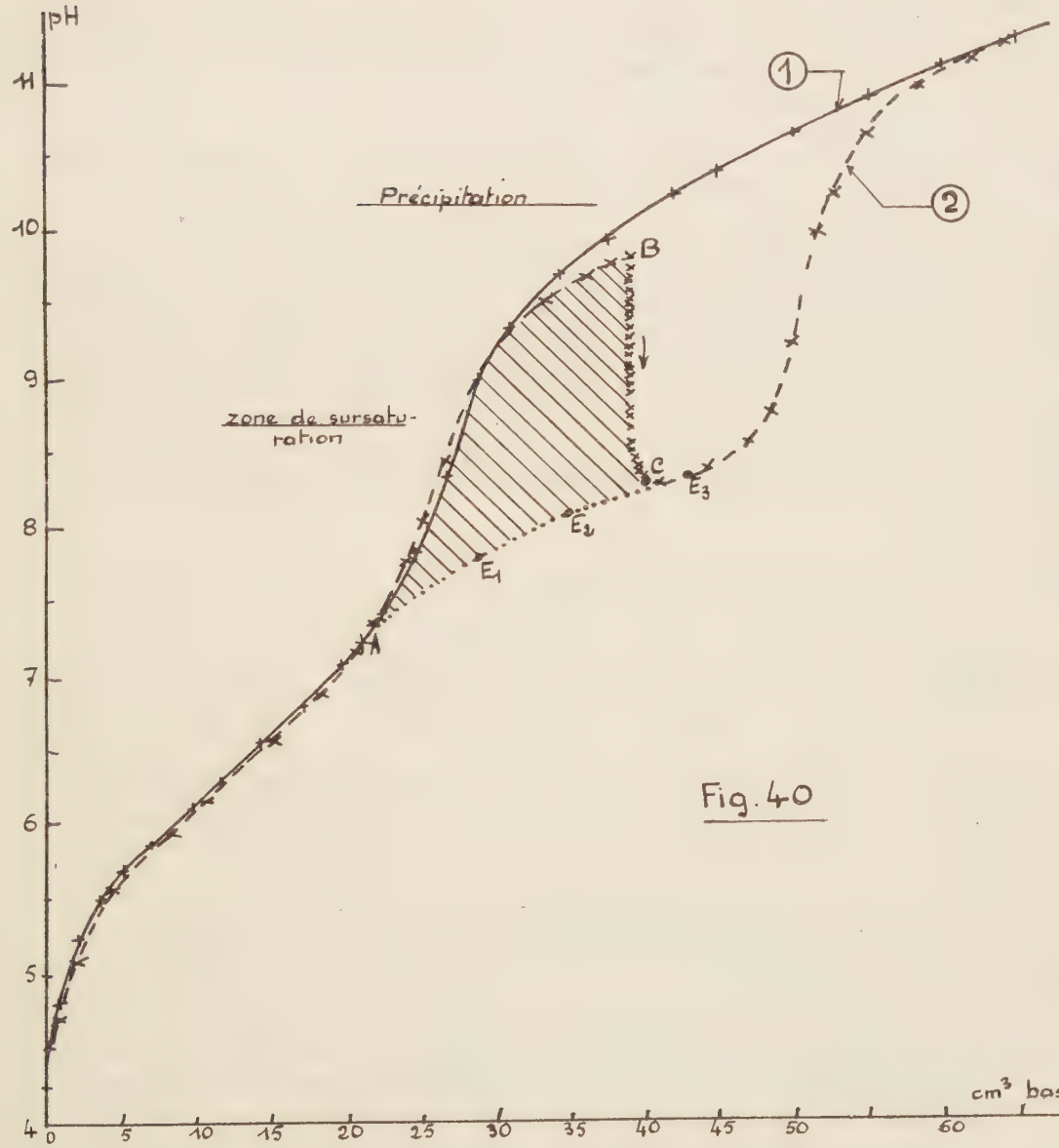


Fig. 40

Cette courbe est sensiblement identique à celle obtenue au cours d'une neutralisation par une solution de soude de concentration équivalente à celle de la chaux (courbe 1) jusqu'au moment où apparaît une abondante précipitation de carbonate de calcium, accompagnée d'une brusque diminution de pH (point B).

Au cours de la neutralisation, la concentration des ions $\overline{CO}_3$ a, en effet, augmenté par suite de l'accroissement du pH, et celle des ions $\overset{++}{Ca}$, par suite de l'addition de la chaux . En un point A, le « produit de solubilité » $[\overline{CO}_3]\ [\overset{++}{Ca}] = K_S'$ était atteint . Mais lorsque l'on additionne la chaux par très faible quantité, ce qui caractérise notre neutralisation, il se produit une sursaturation en «carbonate de calcium », malgré l'agitation continue du milieu.*

* Lorsque le phénomène se produit naturellement, on obtient des eaux incrustantes . Leur point représentatif est situé dans le domaine ABC . La sursaturation semble assez stable , Elle est détruite lorsque se produit localement une grande concentration en ions $\overline{CO}_3$ qui amorce la cristallisation .

La courbe expérimentale est reproduite en AB , la précipitation s'amorçant en B. Le pH correspondant à cette précipitation varie, non seulement avec les concentrations des solutions, mais encore avec les conditions expérimentales .

Théoriquement, la sursaturation devrait disparaitre si l'on attendait assez longtemps en chaque point pour que l'équilibre soit effectivement atteint .

Cependant, la durée d'une neutralisation« continue» dans le récipient de mesure du Titriskop ne peut excéder quelques heures , car il y a échange de gaz carbonique entre la solution et l'atmosphère . Il faudrait qu'à chaque instant, la teneur en gaz carbonique de l'air soit en équilibre avec la teneur en gaz carbonique de la solution . Si l'on opère en atmosphère d'azote, il y a évidemment évasion du CO_2 de la solution .

Nous avions envisagé, avant de commencer nos essais, de construire un récipient de neutralisation de volume variable, qui ne contienne aucune phase gazeuse . Mais l'introduction d'une électrode de référence au calomel nous a interdit de procéder ainsi : une légère pression au sein de la solution empêche l'écoulement du chlorure de potassium de l'électrode, tandis qu'une légère dépression la vide très rapidement .

La pression à la surface de la solution doit donc être effectivement la pression atmosphérique ; malgré cette précaution, des remplissages et des nettoyages de l'électrode ont souvent été nécessaires .

La courbe de neutralisation théorique, en l'absence de sursaturation, doit suivre le trajet AC . Nous avons donc cherché à obtenir des points correspondant à E_1 , E_2, E_3 , en mélangeant dans des flacons de 50 cm^3 , entièrement remplis, les quantités nécessaires d'acide carbonique et de chaux : le point E_1 correspondra à 10,6 cm^3 de chaux pour 39,4 d'acide carbonique, E_2 à 13,3 cm^3 de chaux et 36,7 d'acide . Nous avons constaté qu'en effectuant assez rapidement l'addition de chaux, il se produisait, en général, en un point de la solution, une précipitation de carbonate, due à une élévation locale du pH . Les flacons pleins sont ensuite bouchés et la mesure du pH effectuée 8 jours plus tard .

Les points représentatifs se placent bien aux environs de la portion de courbe AC , mais les résultats obtenus présentent des différences entre eux et laissent présager des difficultés expérimentales dans un domaine de pH compris entre 7,25 et 9,75 .

NEUTRALISATION DE LA CHAUX PAR L'ACIDE CARBONIQUE

La neutralisation de la chaux par l'acide carbonique est beaucoup plus facile à traiter expérimentalement que le problème inverse . La courbe de neutralisation ne présente pas d'anomalies , du moins dans sa partie utile .

La solution de chaux saturée est obtenue en mettant en contact de la chaux et de l'eau bidistillée pendant quinze ou vingt jours dans un Erlenmeyer de pyrex plein et hermétiquement bouché . La chaux, elle même , provient de la calcination, au four électrique à 1100 degrés, pendant deux heures, de carbonate de calcium pur précipité R.P. . La phase solide est ensuite éliminée par simple décantation.

Nous avons effectué de très nombreuses expériences qui nous ont donné des résultats concordants . Voici , (page suivante) ceux obtenus au cours d'une neutralisation réalisée dans un ballon de 1000 cm^3 à cinq cols, qui permettait, en plus, l'introduction d'une cellule de mesure de résistivité .

Celle-ci comporte deux électrodes de platine platiné en regard et elle est utilisée avec un pont de mesure Philips GM4144 . La résistivité obtenue ne présente qu'une valeur relative , car l'écoulement de chlorure de potassium de l'électrode de référence a une influence difficilement contrôlable sur les résultats .

L'électrode de verre utilisée pour mesurer le pH est une électrode Beckman , spéciale pour pH alcalin . Les résultats diffèrent très peu de ceux obtenus avec l'électrode normale du Titriskop,

.....

pH à 20° C	cc de CO_3H_2	Résist. ohm/ cm/ cm^2	Conduct. mho
12,6	0	126	$79,5.10^{-4}$
12,6	10	132	76 «
12,6−ε	20	140	71,5 «
Précipitation visible			
12,55	30	150	66,7 «
12,5+ε	40	161	62,4
12,5−ε	50	170	59
12,45	60	182	55
12,4+ε	70	192	52
12,4	80	205	49
12,4−ε	90	220	45,5
12,35	100	234	42,7
12,3+ε	110	252	40
12,3−ε	120	270	37
12,25	130	290	34,5
12,2+ε	140	315	31,8
12,2−ε	150	340	29,4
12,15	160	365	27,5
12,1 +ε	170	400	25
12,05−ε	190	490	20,5
12 −ε	200	550	18
11,9 +ε	210	605	16,5
11,9 −ε	220	680	14,7
11,8 +ε	230	760	13,2
11,75	240	880	11,3
11,65+ε	250	1020	9,9
11,6−ε	260	1220	8,2
11,5−ε	270	1450	6,95
11,3+ε	280	1800	5,55
11,1 →11,2−ε	290	2400	4,17
10,9 →11	300	3500 →3150	3,17

pH à 20° C	cc de CO_3H_2	Résist. ohm/ cm/ cm^2	Conduct. mho
10,5 →10,65	310	4900 →4300	$2,32.10^{-4}$
10,35 → 10,50	314	4900 →4400	2,28 «
9,9 →10−ε	320	5500 →5300	1,89
9,6 → 9,65	323	5400	
→9,75	après 4 h	5500	1,82
9,4 → 9,45	326	5350 →5200	
→9,4		5040	1,98
9,1 →9,1+ε	330	4500	2,22
9−ε	333	4300	2,33
Ici, la valeur du pH. assez basse à l'addition, remonte rapidement . Nous ne notons plus que la valeur finale.			
8,85	336	4100	2,44
8,7+ε	339	3800	2,63
8,6	342	3700	2,7
8,5	345	3650	2,74
8,4	348	3550	2,82
8,3+ε →8,4−ε	350	3400	2,94
8,3−ε	353	3300	
8,3+ε	après une nuit	3400	2,94
8,1	356	3300	3,03
8,1+ε	359	3000	3,33
8 −ε	365	2800	3,57
7,8	375	2400	4,17
7,7−ε	385	2200	4,54
7,5+ε	400	2000	5
7,45−ε	410	1700	5,89
7,35+ε	420		
7,25−ε	440	1610	6,22
7,2	450	1510	6,62

Ces valeurs sont reportées figure 41 (voir page suivante)

La courbe (1) représente la variation du pH de la solution en fonction de la quantité d'acide ajoutée .

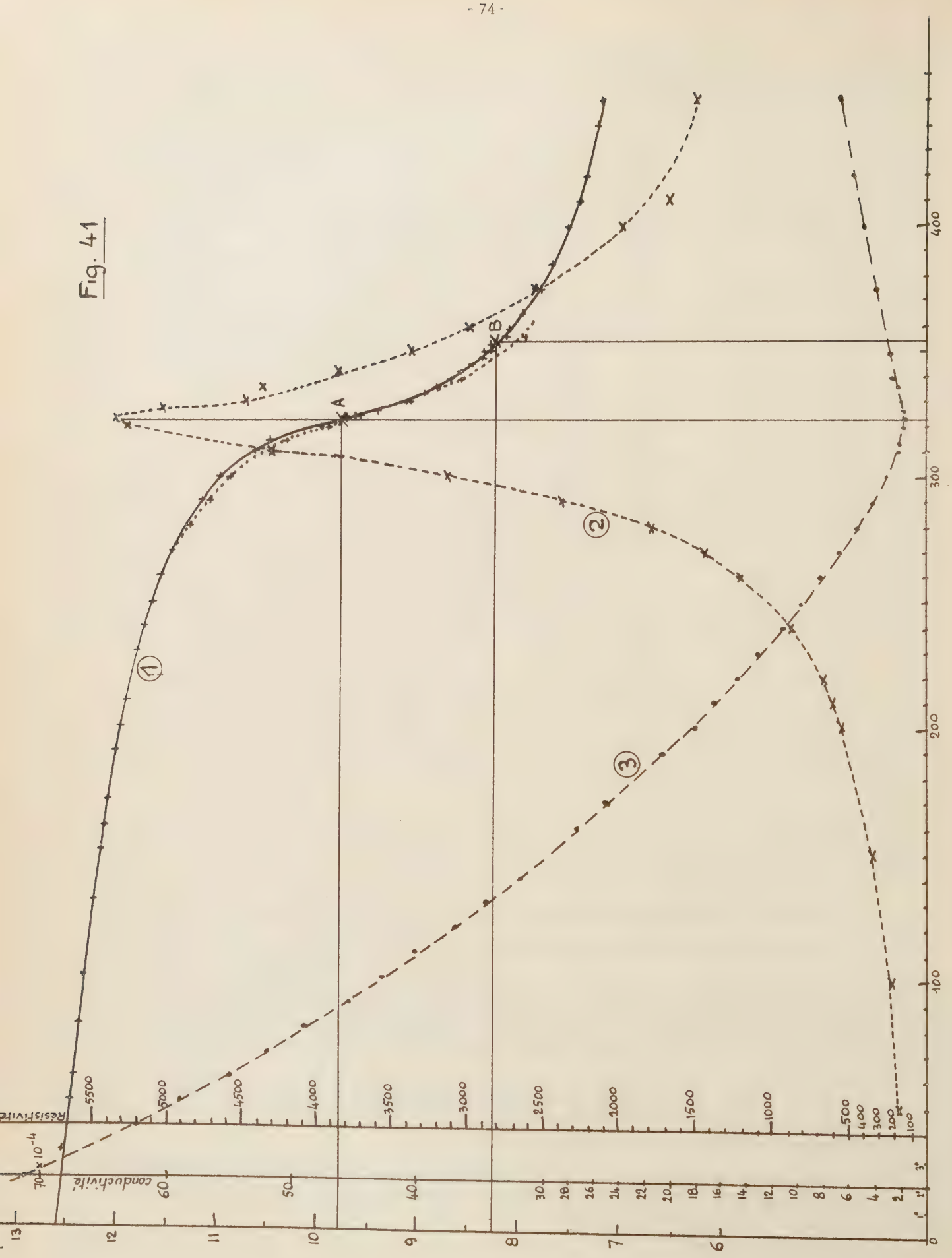
La courbe (2) traduit la variation de la résistivité et la courbe (3) , celle dela conductivité .

Nous constatons que le pH mesuré d'une solution de chaux saturée est 12,6 à 20 degrés C. Lorsque l'on ajoute quelques centimètres cubes de la solution d'acide carbonique, le pH varie peu . Mais la solution « se trouble » très rapidement et la précipitation est nettement visible lorsque 20 cc d'acide ont été ajoutés aux 500 cc de la solution de chaux . L'analyse de la phase solide montre qu'il s'agit de carbonate de calcium, ce qui confirme les données de la littérature .

Si l'on continue l'addition d'acide carbonique, la précipitation devient de plus en plus abondante et le pH décroit toujours lentement . En chaque point, la valeur du pH se stabilise rapidement, en une ou deux minutes . La solution est d'ailleurs agitée en permanence par un agitateur magnétique .

Mais, à partir du pH 11,1 , la stabilisation n'est plus immédiate et la valeur du pH augmente légèrement avec le temps : il semble que le carbonate précipité au cours de l'addition, ait tendance à se redissoudre, puisqu'on constate, en même temps, une diminution de la résistivité .

Fig. 41



Lorsque l'on a ajouté une quantité d'acide carbonique équivalente à la quantité de calcium contenue dans la solution saturée de chaux, on obtient le point représentatif A d une « solution » de carbonate de calcium.

La courbe de résistivité passe en même temps par un maximum très pointu . Ce maximum correspond à peu près au point équivalent .

Le pH mesuré en A a une valeur faible (ici, pH = 9,8) puisque la majeure partie du carbonate forme la phase solide . Il reste, en solution, quelques ions calcium , auxquels sont évidemment associés des ions $\ddot{C}O_3$ et des ions $\ddot{C}O_3H$; la figure 39 de la page 70 nous montre que pour un pH égal à 9,8 , les ions $\ddot{C}O_3$ forment 19 % et les ions $\ddot{C}O_3H$ 81 % du « gaz carbonique en solution » .

Il suffit d'ajouter très peu d'acide carbonique pour transformer en bicarbonate la faible quantité de «carbonate» présente au point A . Il faut aussi tenir compte, il est vrai, d'une dissolution de la phase solide qui s'accentuera quand nous continuerons la neutralisation. Quoi qu'il en soit, nous connaissons la valeur du pH d'une solution de bicarbonate en fonction de sa concentration . Bien que nous ne puissions préjuger de cette concentration au cours d une étude préliminaire qualitative, nous pouvons prévoir que le pH cherché sera 8,3 environ . Nous connaissons donc le point B représentatif de la « solution» de bicarbonate de calcium .

La différence des abscisses correspondant aux points A et B est faible , aussi ce domaine de la neutralisation est-il mal connu .

Si l'on poursuit l'addition d'acide carbonique, la teneur en calcium de la solution augmente et son pH diminue, ce qui provoque la disparition presque complète des ions $\ddot{C}O_3$; par contre, cette diminution du pH se traduit par une augmentation du nombre des molécules d'acide carbonique libre dans la solution. Le dosage de cette dernière quantité peut même s effectuer, au prix de difficultés considérables, il est vrai, et Tillmans s'est servi de cette propriété pour introduire sa notion de «CO_2 libre à l'équilibre » .

Comparons les courbes de neutralisation de solutions de chaux et de soude équivalentes (fig. 42)*

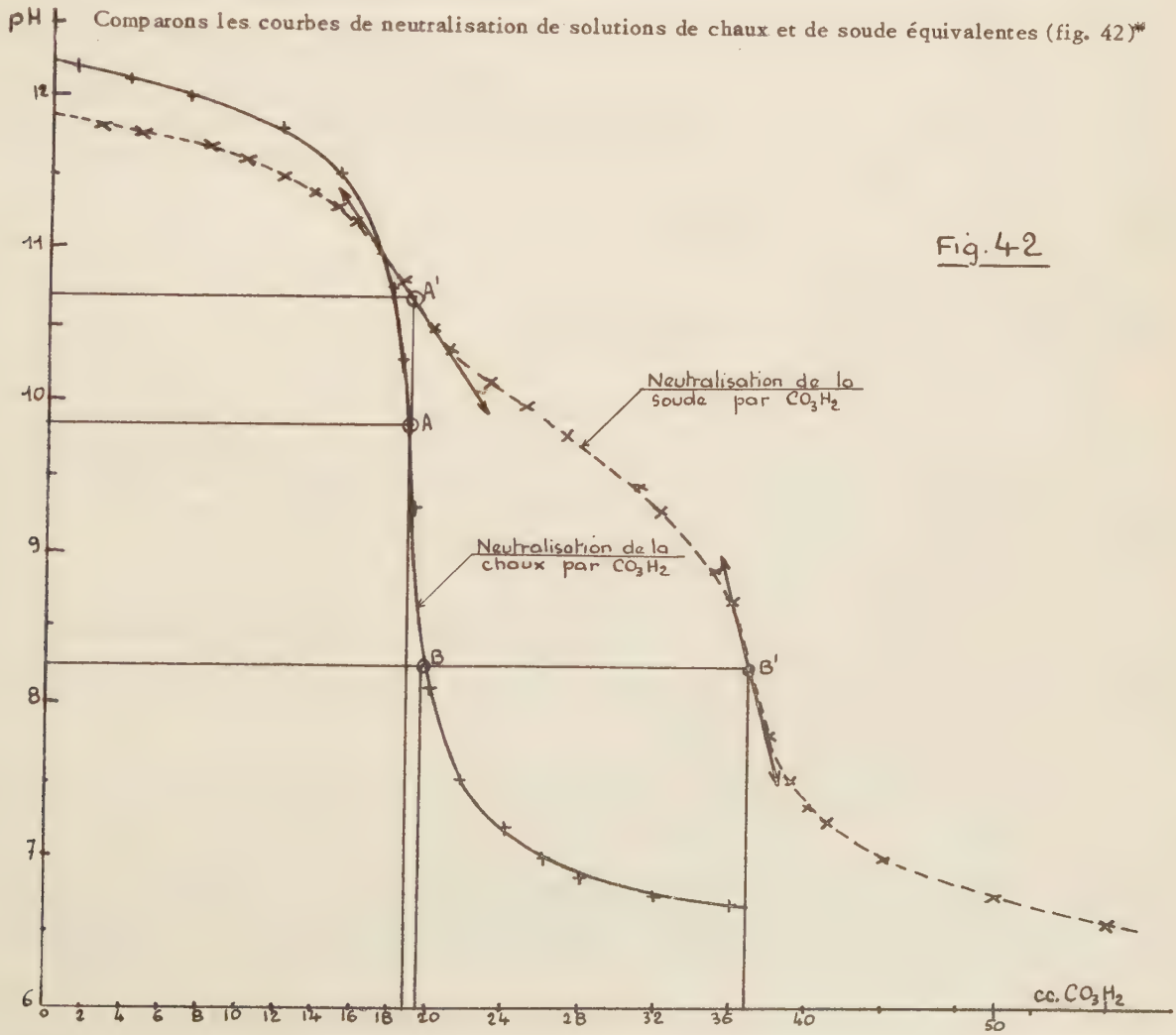


Fig. 42

* La différence de pH à l'origine est due aux résultats erronés fournis par l'électrode de verre utilisée en présence de soude. Nous en faisons donc abstraction.

Nous observons deux points A' et B' , singuliers, sur la courbe de neutralisation de la soude : ces points d'inflexion correspondent à la neutralisation des deux acidités de l'acide carbonique . Par contre, ces deux points ne se remarquent pas sur la courbe de neutralisation de la chaux ; qui ne se différencie pas, à première vue, de celle obtenue au cours d'une neutralisation par un monoacide .

Ceci n'est dû qu'à une différence d'échelle entre deux phénomènes : en effet, la transformation de la chaux en carbonate exige une grande quantité d acide carbonique, alors que la transformation en bicarbonate du carbonate en solution n'en demande qu'une faible quantité .

Nous avons voulu «agrandir» la deuxième phase de la neutralisation : nous avons, dans ce but, effectué la neutralisation d'une solution de chaux très diluée , de façon à éviter toute précipitation.

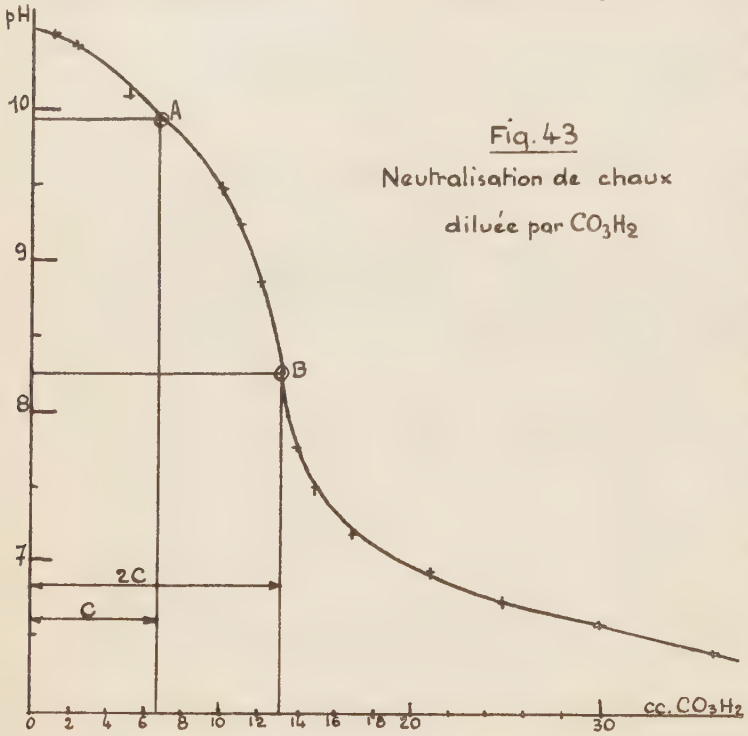


Fig. 43
Neutralisation de chaux diluée par CO_3H_2

Nos résultats sont traduits par la figure 43, qui met en évidence deux points équivalents .
Supposons que le pH du bicarbonate représenté par le point B soit 8,25 . Il correspond à ce point la quantité 2C d'acide . Lorsque nous ajoutons seulement la quantité C , nous obtenons, puisqu'il n'y a jamais eu de précipitation, le point représentatif du carbonate . Nous voyons sur la courbe qu'il lui correspond ici un pH de 9,95 .

Sur la courbe précédente, nous avions obtenu au même point, un pH plus faible dû en partie, à la présence de ClK parasite . La valeur du pH , au point A, est influencée par la présence d'ions étrangers, ou une sursaturation éventuelle ; aussi, les valeurs expérimentales du pH du carbonate de calcium, présentent-elles souvent de légères différences .

CONCLUSION -

Au cours de l'étude de la neutralisation de la chaux par l'acide carbonique, nous avons exploré rapidement le domaine du système chaux-carbonate-bicarbonate, qui présentait del'intérêt pour l'étude de l'adoucissement des eaux .* Mais une des variables choisies (afin de donner une explication élémentaire du phénomène étudié) , à savoir la quantité d acide carbonique ajoutée, n'est pas d'un emploi pratique, car elle intéresse la phase solide aussi bien que la phase liquide **.

Nous n'allons nous attacher qu'à l'étude quantitative de la phase liquide . Aussi, devrons-nous choisir des variables qui la caractérisent : connaissant ces variables, nous pourrons en déduire la composition des autres phases .

Ainsi, nous pouvons calculer la pression de gaz carbonique de l'atmosphère au-dessus de la solution, si nous connaissons la teneur en acide carbonique de cette solution ; la solubilité du gaz carbonique est, en effet, régie par des lois déjà énoncées au cours de notre étude bibliographique .

En fait, cette phase gazeuse est inutile. Elle est utilisée par certains auteurs pour faire varier la teneur en acide carbonique de la solution, mais sa présence crée des difficultés expérimentales . Nous la supprimerons donc .

---

* Nous n'avons pas obtenu une concentration de bicarbonate suffisante pour provoquer sa précipitation . Ce phénomène, d'après Johnston et Williamson *(28)* , Mc Coy et Smith *(19)*, se produit pour une très grande concentration d'acide carbonique dans la solution, correspondant à une pression de 15 atmosphères de gaz carbonique . Mais ce domaine n'intéresse pas le traitement des eaux qui est le principal but de notre étude .

** Elle fait même intervenir la phase gazeuse lorsqu'elle existe ou ne peut être négligée .

III^{ème} Partie

ETUDE QUANTITATIVE

DU SYSTEME

CHAUX-CARBONATE DE CALCIUM-BICARBONATE-ACIDE CARBONIQUE

II - ETUDE QUANTITATIVE DU SYSTEME CHAUX / CARBONATE / BICARBONATE / ACIDE CARBONIQUE / EAU

Nous limitons d'abord notre étude au système «pur» et nous en excluons tout corps étranger. Les équations *que nous allons écrire ne sont valables qu'avec cette restriction.*

L'expérience et la littérature nous ont permis d'établir un certain nombre de relations utilisables pour la résolution théorique du système .

L acide carbonique se dissocie suivant les deux réactions *

$$CO_3H_2 \rightleftharpoons CO_3\bar{H} + \overset{+}{H}$$

$$CO_3\bar{H} \rightleftharpoons \overset{=}{CO}_3 + \overset{+}{H}$$

En appliquant à ces équilibres la loi d'action de masse, nous obtenons deux équations, valables simultanément, puisque les ions $CO_3\bar{H}$, $\overset{=}{CO}_3$ et les molécules CO_3H_2 coexistent :

(1) $$\frac{[CO_3\bar{H}]\ [\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K_1'$$

(2) $$\frac{[\overset{=}{CO}_3]\ [\overset{+}{H}]}{[CO_3\bar{H}]} = K_2'$$

La neutralité électrique du milieu doit être respectée, ce qui s'écrit :

(3) $$2\,[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] = [CO_3\bar{H}] + 2\,[\overset{=}{CO}_3] + [\bar{OH}]$$

Et nous devons ajouter l'équation :

$$[\overset{+}{H}]\ [\bar{OH}] = K_w'$$

Nous avons ainsi mis en évidence 6 inconnues et écrit 4 relations absolument générales . Elles pourraient s'appliquer à n'importe quel sel de l'acide carbonique, à la seule condition de remplacer le symbole Ca par un autre . Mais nous avons constaté, dès l'addition d'acide carbonique dans la chaux, une précipitation de carbonate. En présence de cette phase solide, l'application de la loi d'action de masse nous conduit à l'expression :

(5) $$[\overset{=}{CO}_3]\ [\overset{++}{Ca}] = K_s'$$

La concentration des ions calcium de la solution n'est pas quelconque, mais limitée par la concentration des ions $[\overset{=}{CO}_3]$ qui existent toujours , par le jeu des dissociations de l'acide carbonique .

Nous choisirons $[\overset{++}{Ca}]$ et $[\overset{+}{H}]$ comme variables indépendantes . Il nous paraît, en effet, illogique de faire intervenir des inconnues difficilement atteintes par l'expérience .
Tillmans, par exemple, a cherché à établir une relation $[CO_3H_2] = f\ [CO_3\bar{H}]$. Elle s'obtient d'ailleurs aisément par combinaison des relations précédentes :

De (1) , il vient : $$[CO_3H_2] = \frac{[CO_3\bar{H}]}{K_1'}[\overset{+}{H}]$$

Ou, en remplaçant $[\overset{+}{H}]$ par sa valeur tirée de (2) , puis $[\overset{=}{CO}_3]$ par sa valeur tirée de (5) :

$$[CO_3H_2] = \frac{[CO_3\bar{H}]}{K_1'} \cdot \frac{[CO_3\bar{H}]\,K_2'}{[\overset{=}{CO}_3]} = [CO_3\bar{H}]^2\,\frac{K_2'}{K_1'}\,\frac{[\overset{++}{Ca}]}{K_s'}$$

Tillmans n'explicite d'ailleurs pas davantage la relation obtenue ; si ce n'est que $[\overset{++}{Ca}]$ est remplacé, soit par le terme « dureté totale» , soit par le terme CO_2 combiné , ce qui revient à introduire la relation (3) simplifiée :
$[\overset{++}{Ca}] \neq 1/2\ [CO_3\bar{H}] + [\overset{=}{CO}_3]$ soit encore par le terme : CO_2 semi-combiné $= 1/2\ [CO_3\bar{H}]$, ce qui est une simplification encore plus grande de l'équation de neutralité électrique.
Mais nous avons déjà signalé la difficulté de mesure du CO_2 libre et nous ne reviendrons pas sur des risques , tels que l'évasion : nous nous contenterons de représenter fig. 44 (voir page suivante) quelques courbes de neutralisation de solutions de bicarbonate de calcium par la soude décinormale . L'augmentation de pH se traduit par une diminu -

---

* Rappelons que le symbole « CO_3H_2» signifie, pour nous , «acide carbonique non dissocié» ; c est une notation simplifiée de la somme $(CO_3H_2 + CO_2)$

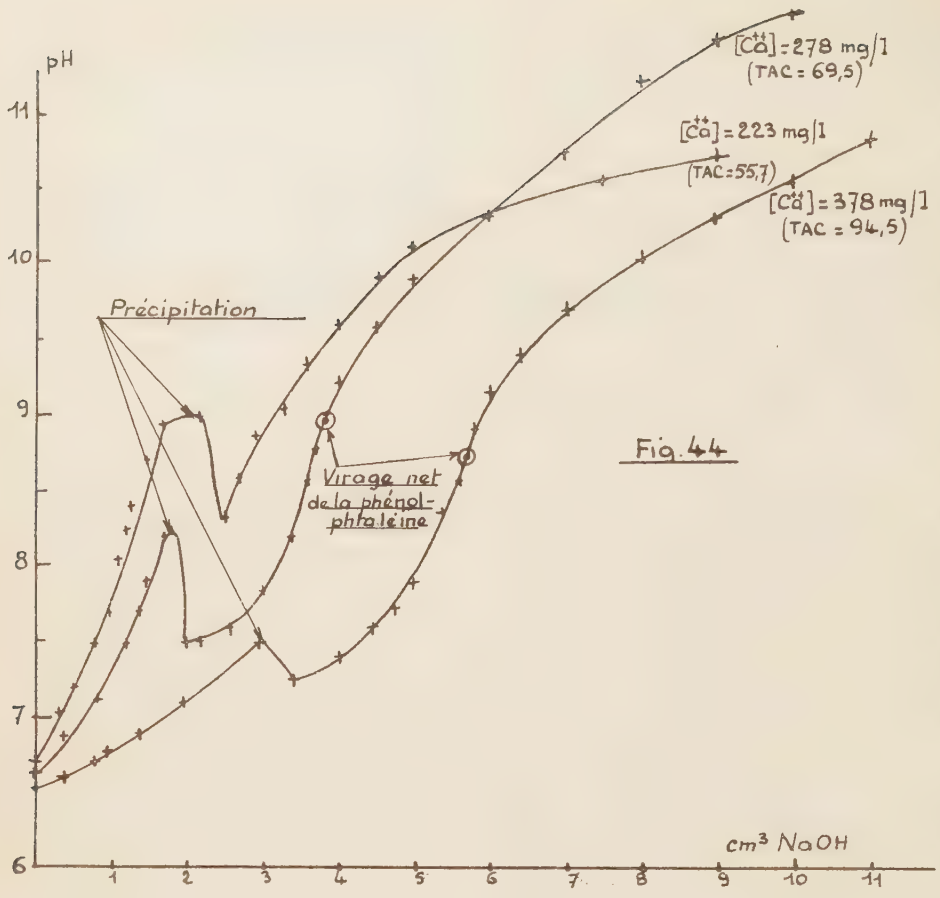


Fig. 44

tion de solubilité du calcium qui précipite sous forme de carbonate, après une période plus ou moins longue de sursaturation.
Cette précipitation provoque une forte diminution du pH, qui recommence ensuite à croître. Lorsque l'on utilise la phénolphtaléine comme indicateur, on obtient souvent le virage après la précipitation, ce qui conduit à des résultats erronés. La dilution des réactifs peut, il est vrai, rendre la précipitation peu visible, ou même favoriser la sursaturation. Quoi qu'il en soit, une diminution de pH d'une solution de bicarbonate risque toujours de produire des perturbations indésirables et le procédé reste peu pratique.

Les valeurs de $[\overset{++}{Ca}]$ et $[\overset{+}{H}]$ pourront être mesurées, par contre, facilement, et avec une précision suffisante.*

La concentration $[\overset{+}{H}]$ se traduira, en fait, par la variable pH, notation très utilisée et d'un emploi commode (sauf dans les calculs où elle s'avère, en général, inutilisable).

La mesure du pH est immédiate, ce qui constitue un avantage indéniable : en contrepartie, nous ne pouvons prétendre connaître sa valeur avec une très grande précision. Nous n'affirmerons pas mesurer un pH avec une précision supérieure à 0,05 unité**, nous montrant ainsi moins optimiste que les constructeurs des appareils de mesure utilisés, mais probablement plus en accord avec la vérité.

On peut aussi reprocher à la mesure potentiométrique du pH de tenir compte de l'activité et non de la concentration des ions $[\overset{+}{H}]$. La valeur du pH doit donc être corrigée pour fournir $[\overset{+}{H}]$. On a, d'après la théorie de Debye-Huckel :

$$\log \frac{1}{[\overset{+}{H}]} = pH - \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1 + 0,327\, a\sqrt{\mu}}$$

ce qui est peu différent, pour les faibles valeurs de μ, de :

$$\log \frac{1}{[\overset{+}{H}]} = pH - 0,5\sqrt{\mu}$$

Pour $\mu = 0,2$, valeur facilement atteinte, on trouve :

$$\log \frac{1}{[\overset{+}{H}]} = pH - 0,1$$

La correction ne peut être négligée, mais son calcul sera facile.

La mesure de la concentration des ions calcium est plus difficile. La méthode de dosage du calcium que nous avons utilisée nous fournit très probablement la valeur du "calcium total", qui se trouve soit à l'état ionique, soit sous forme d'associations moléculaires. La dissociation de la chaux, du carbonate, et même du bicarbonate est, il est

---

* Nous ne pouvons prétendre faire preuve ici d'originalité, puisque le pH et la teneur en calcium sont les principales variables adoptées par Langelier *(74)* (qui fait, en plus, intervenir la notion d'alcalinité) et M. Pourbaix *(127)*

** Dans le cas, défavorable, des pH alcalins, cette précision n'est pas atteinte.

vrai, presque complète, et notre mesure sera proche dela variable $[\overset{++}{Ca}]$; s'il en est besoin, nous ferons des corrections .

Si l'on cherche une relation $[\overset{++}{Ca}] = f([\overset{+}{H}])$, l'équation (1), est, de plus, surabondante, puisqu'elle fait intervenir l'inconnue CO_3H_2 qui n'intervient pas dans les autres relations .

De l'équation (5), nous pouvons tirer :

$$[CO_3] = \frac{K'_s}{[\overset{++}{Ca}]}$$

et de l'équation (2) :

$$[CO_3\overset{-}{H}] = \frac{K'_s}{[\overset{++}{Ca}]} \frac{[\overset{+}{H}]}{K'_2}$$

D'où la relation de neutralité électrique :

$$\frac{2K'_s}{[\overset{++}{Ca}]} + \frac{K'_s}{K'_2} \frac{[\overset{+}{H}]}{[\overset{++}{Ca}]} + \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} = 2[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}]$$

ou :

$$2K'_s \cdot [\overset{+}{H}] + \frac{K'_s}{K'_2} [\overset{+}{H}]^2 + K'_w [\overset{++}{Ca}] = 2[\overset{++}{Ca}]^2 [\overset{+}{H}] + [\overset{+}{H}]^2 [\overset{++}{Ca}]$$

$$(6) \qquad 2[\overset{+}{H}][\overset{++}{Ca}]^2 + ([\overset{+}{H}]^2 - K'_w)[\overset{++}{Ca}] - 2K'_s[\overset{+}{H}] - \frac{K'_s}{K'_2}[\overset{+}{H}]^2 = 0$$

Et, en choisissant la détermination positive pour la racine :

$$(7) \qquad \boxed{[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w - [\overset{+}{H}]^2 + \sqrt{([\overset{+}{H}]^2 - K'_w)^2 + 16K'_s[\overset{+}{H}]^2 + 8K'_s/K'_2 \cdot [\overset{+}{H}]^3}}{4[\overset{+}{H}]}}$$

Nous voyons que la courbe $[\overset{++}{Ca}] = f(\overset{+}{H})$ a une forme « sensiblement » parabolique. Nous employons le terme « sensiblement », car, mathématiquement, l'expression que nous donnons n'est pas explicite, puisqu'elle fait intervenir des « constantes » qui sont des fonctions de $[\overset{++}{Ca}]$ et $[\overset{+}{H}]$. Mais le calcul devient très compliqué si l'on développe K'_w, K'_2 et K'_s en fonction de la force ionique . La première difficulté consiste même à exprimer ces développements, puisque les différents auteurs ne sont pas d'accord à ce sujet.

L'expression (7) se simplifie dans certains domaines de pH :

Pour des pH inférieurs à 9, le terme principal est $8 \frac{K'_s}{K'_2} [\overset{+}{H}]^3$, ce qui conduit à l'expression simplifiée :

$$[\overset{++}{Ca}] = \sqrt{8 \frac{K'_s}{K'_2} [\overset{+}{H}]^3} \cdot \frac{1}{4[\overset{+}{H}]}$$

ou :

$$[\overset{++}{Ca}]^2 = \frac{K'_s}{2K'_2} [\overset{+}{H}]$$

En confondant activité et concentration des ions $\overset{+}{H}$, on obtient :

$$pH = (pK'_2 - pK'_s) + 2p[\overset{++}{Ca}] - \log 2$$

équation qui est identique à l'expression simplifiée de Langelier :

$$pH = (pK'_2 - pK'_s) + p[\overset{++}{Ca}] + p\,Alk$$

puisque, en l'absence de sels étrangers, $Alk = 2[\overset{++}{Ca}]$

Ceci se conçoit aisément, puisque les équations de départ étaient les mêmes; mais Langelier, en simplifiant ses calculs, a limité son domaine d'application . L'équation générale donnée par cet auteur n'étant pas explicite, nous n'avons pas poussé plus loin la comparaison .

Pour des pH élevés , supérieurs à 11,5 , les termes en $\overset{+}{H}$ du numérateur sont négligeables devant les termes K'_w , et il reste :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w}{2\,[\overset{+}{H}]}$$

Des solutions de chaux, diluées, donneraient lieu à la même relation, puisque l'expression de la neutralité des charges s'écrirait

$$2\,[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] = [\overset{-}{OH}]$$

Il est normal de négliger $[\overset{+}{H}]$ devant $[\overset{-}{OH}]$ et $[\overset{++}{Ca}]$ pour les pH supérieurs à 11,5 , ce qui permet d'écrire :

$$2\,[\overset{++}{Ca}] \# \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]}$$

On peut donc dire, qu'en pratique , le début de la neutralisation d'une solution de chaux par de l'acide carbonique, se traduit simplement par une «dilution» provoquée par la disparition des ions calcium .

Minimum de solubilité :

L'expression $Ca^{++} = f(\overset{+}{H})$ est minima pour la valeur de $[\overset{+}{H}]$ qui annule la dérivée $\frac{dCa}{dH}$

Une hypothèse préliminaire est nécessaire pour permettre d'effectuer un calcul relativement simple nous supposerons qu'aux environs du minimum , les expressions K'_2 , K'_w , K'_s gardent des valeurs constantes que nous appellerons K_2 , K_w , K_s Cette approximation nous semble justifiée parce que la force ionique varie peu dans ce domaine .

Reprenons l'équation (7) :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K_w - [\overset{+}{H}]^2 + \sqrt{([\overset{+}{H}]^2 - K_w)^2 + 16\,K_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^3}}{4\,[\overset{+}{H}]}$$

Elle s'écrit aussi :

$$4\,[\overset{++}{Ca}] = \frac{K_w}{[\overset{+}{H}]} - [\overset{+}{H}] + \frac{\sqrt{([\overset{+}{H}]^2 - K_w)^2 + 16\,K_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^3}}{[\overset{+}{H}]}$$

D'où en dérivant par rapport à $[\overset{+}{H}]$:

$$4\,\frac{d\,[\overset{++}{Ca}]}{d\,[\overset{+}{H}]} = -\frac{K_w}{[\overset{+}{H}]^2} - 1 + \frac{d}{d\,[\overset{+}{H}]}\left(\frac{\sqrt{([\overset{+}{H}]^2 - K_w)^2 + 16\,K_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^3}}{[\overset{+}{H}]}\right)$$

Nous posons :

$$u = \left[\,[\overset{+}{H}]^4 - 2K_w\,[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16\,K_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^3\,\right]^{1/2}$$

$$v = [\overset{+}{H}]$$

Et nous calculons :

$$u' = 1/2\left[\,[\overset{+}{H}]^4 - 2\,K_w\,[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16\,K_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^3\right]^{-1/2}\left[4\,[\overset{+}{H}]^3 - 4K_w\,[\overset{+}{H}] + 32K_s\,[\overset{+}{H}] + 24\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^2\right]$$

$$v = 1$$

Il vient alors

$$4\,\frac{d\,[\overset{++}{Ca}]}{d\,[\overset{+}{H}]} = -\frac{K_w}{[\overset{+}{H}]^2} - 1 - \frac{\left\{[\overset{+}{H}]^4 - 2\,K_w\,[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16K_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^3\right\}^{1/2}}{[\overset{+}{H}]^2} +$$

$$\frac{[\overset{+}{H}]\left\{[\overset{+}{H}]^4 - 2K_w\,[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16K_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^3\right\}^{-1/2}\left\{2\,[\overset{+}{H}]^3 - 2K_w\,[\overset{+}{H}] + 16\,K_s\,[\overset{+}{H}] + 12\,\frac{K_s}{K_2}\,[\overset{+}{H}]^2\right\}}{[\overset{+}{H}]^2}$$

En réduisant au même dénominateur et en annulant la dérivée, nous obtenons :

$$\left[-K_w - [\overset{+}{H}]^2\right]\left\{[\overset{+}{H}]^4 - 2K_w[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16K_s[\overset{+}{H}]^2 + 8\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3\right\}^{1/2} + 2[\overset{+}{H}]^4 - 2K_w[\overset{+}{H}]^2 + 16K_s[\overset{+}{H}]^2 + 12\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3$$
$$- \left\{[\overset{+}{H}]^4 - 2K_w[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16K_s[\overset{+}{H}]^2 + 8\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3\right\} = 0$$

Soit, en ordonnant :

$$[\overset{+}{H}]^4 + 4\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3 + K_w^2 = \left[K_w + [\overset{+}{H}]^2\right]\left\{[\overset{+}{H}]^4 - 2K_w[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16K_s[\overset{+}{H}]^2 + 8\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3\right\}^{1/2}$$

En élevant au carré :

$$\left[[\overset{+}{H}]^4 + K_w^2\right]^2 + 8\left[[\overset{+}{H}]^4 - K_w^2\right]\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3 + 16\left(\frac{K_s}{K_2}\right)^2[\overset{+}{H}]^6 = \left[K_w + [\overset{+}{H}]^2\right]^2\left\{[\overset{+}{H}]^4 - 2K_w[\overset{+}{H}]^2 + K_w^2 + 16K_s[\overset{+}{H}]^2 + 8\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3\right\}$$

Il reste, tous calculs effectués :

$$4\left[\left(\frac{K_s}{K_2}\right)^2 - K_s\right][\overset{+}{H}]^4 - 4K_w\frac{K_s}{K_2}[\overset{+}{H}]^3 + \left(K_w^2 - 8K_sK_w\right)[\overset{+}{H}]^2 - 4K_sK_w^2 = 0$$

Dans un domaine voisin de pH 10 (la littérature et l'expérience nous ont montré que la solution de cette équation se trouvait dans ce domaine : nous le vérifierons d'ailleurs immédiatement ci-dessous) , l'équation se réduit à :

$$4\left(\frac{K_s}{K_2}\right)^2[\overset{+}{H}]^4 - 4K_sK_w^2 = 0$$

La solution de cette expression simplifiée est :

$$\boxed{[\overset{+}{H}]^4 = \frac{K_2^2K_w^2}{K_s}}$$

Nous admettrons qu'à 20° C, les constantes sont :

$$K_2 = 4.10^{-11}$$
$$K_w = 0,7.10^{-14}$$
$$K_s = 4.10^{-9}$$

L'application donne :

$$[\overset{+}{H}]^4 = \frac{16.10^{-22}}{4.10^{-9}}\,0,49.10^{-28} = \frac{2}{10}\,10^{-40} \quad \text{soit :} \quad \boxed{pH = 10,17}$$

Nous avons vu que Johnston et Williamson *(28)* et M. Pourbaix *(127)* ont caractérisé le minimum de solubilité par l'équation :

$$[\overset{-}{CO_3H}] = [\overset{-}{OH}]$$

Nous allons chercher si cette condition est compatible avec nos résultats . Nous savons que :

$$\frac{[\overset{--}{CO_3}][\overset{+}{H}]}{[\overset{-}{CO_3H}]} = K_2'$$

Soit : $$[\overset{-}{CO_3H}] = \frac{[\overset{--}{CO_3}][\overset{+}{H}]}{K_2'}$$

ou , puisque : $[\overset{--}{CO_3}][\overset{++}{Ca}] = K_s'$: $$[\overset{-}{CO_3H}] = \frac{K_s'[\overset{+}{H}]}{K_2'[\overset{++}{Ca}]}$$

Supposons que l'on ait effectivement : $[\overset{-}{CO_3H}] = [\overset{-}{OH}]$

Il vient :

$$\frac{K_s\,[\overset{+}{H}]}{K'_2\,[\overset{++}{Ca}]} = [\overset{-}{OH}] = \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]}$$

Ce qui impose la relation :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_s\,[\overset{+}{H}]^2}{K'_2\,K'_w}$$

Reportons cette valeur de $[\overset{++}{Ca}]$ dans l'équation générale (6)

$$2\,[\overset{+}{H}]\,[\overset{++}{Ca}]^2 + \left([\overset{+}{H}]^2 - K'_w\right)[\overset{++}{Ca}] - 2\,K'_s\,[\overset{+}{H}] - \frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]^2 = 0$$

elle devient :

$$2\,[\overset{+}{H}]\left(\frac{K'_s\,[\overset{+}{H}]^2}{K'_2\,K'_w}\right)^2 + [\overset{+}{H}]^2\,\frac{K'_s\,[\overset{+}{H}]^2}{K'_2\,K'_w} - 2\,\frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]^2 - 2\,K'_s\,[\overset{+}{H}] = 0$$

ou :

$$\frac{2\,K'^2_s}{K'^2_w\,K'^2_2}\,[\overset{+}{H}]^4 + \frac{K'_s}{K'_2\,K'_w}\,[\overset{+}{H}]^3 - 2\,\frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}] - 2K'_s = 0$$

ou, en ne conservant que les termes principaux, pour les pH voisins de 10 :

$$\frac{2\,K'^2_s}{K'^2_w K'^2_2}\,[\overset{+}{H}]^4 = \frac{2K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}] + 2K'_s$$

Ce qui peut s'écrire :

$$[\overset{+}{H}]^4 = \frac{K'_w}{K'_s}\,K'_2\,[\overset{+}{H}] + \frac{K'^2_w\,K'^2_2}{K'_s}$$

$$[\overset{+}{H}]^4 = \frac{K'^2_w\,K'^2_2}{K'_s}\left(1 + \frac{[\overset{+}{H}]}{K'_2}\right)$$

La solution de cette équation est en contradiction avec les calculs que nous venons d'exposer.
Nous pouvons donc dire qu'au minimum de solubilité, nous n'avons pas :

$$[\overset{-}{CO_3H}] = [\overset{-}{OH}]$$

Par contre, cette relation s'applique à une solution de carbonate de calcium «pur». C'est ce que nous allons démontrer maintenant.

CALCUL du pH d'une SOLUTION de CARBONATE de CALCIUM

Supposons que nous dissolvions du carbonate de calcium pur dans de l'eau pure. CO_3Ca se dissocie et donne naissance aux ions $\overset{++}{Ca}$ et à des ions $\overset{--}{CO_3}$, dont une partie forme des ions $\overset{-}{CO_3H}$ et des molécules CO_3H_2. Ce qui peut s'écrire :

$$[\overset{-}{CO_3H}] + [\overset{--}{CO_3}] + [CO_3H_2] = [\overset{++}{Ca}]$$

On peut même négliger la concentration de l'acide carbonique, très faible et pour ainsi dire, nulle, au pH considéré.

Il reste :

$$[\overset{-}{CO_3H}] + [\overset{--}{CO_3}] = [\overset{++}{Ca}]$$

Les équations suivantes, déjà utilisées, restent évidemment valables :

$$\frac{[\overset{--}{CO_3}]}{[\overset{-}{CO_3H}]}\,[\overset{+}{H}] = K'_2$$

$$[\overset{--}{CO_3}] = \frac{K'_s}{[\overset{++}{Ca}]}$$

$$2\,[\overset{--}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}] + \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} = 2\,[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}]$$

L'équation de neutralité électrique devient, d'ailleurs, en y remplaçant $[\overset{++}{Ca}]$, par sa valeur :

$$2\,[\overset{=}{CO}_3] + [CO_3\overset{-}{H}] + \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} = 2\,[CO_3\overset{-}{H}] + 2\,[\overset{=}{CO}_3] + [\overset{+}{H}]$$

Il reste :

$$[CO_3\overset{-}{H}] = \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} - [\overset{+}{H}]$$

Comme nous savons que le pH du carbonate de calcium est voisin de 10 (nous allons d'ailleurs, le vérifier à la fin de ce paragraphe) , $[\overset{+}{H}]$ est négligeable devant $\frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]}$ et il vient :

$$[CO_3\overset{-}{H}] = \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} = [\overset{-}{OH}]$$

Nous pourrions terminer très rapidement notre calcul, mais il suffit de se reporter au résultat précédent , qui était :

$$[\overset{+}{H}]^4 = \frac{K'^2_w\, K'^2_2}{K'_s}\left(1 + \frac{[\overset{+}{H}]}{K'_2}\right)$$

Comme les pH du minimum et du carbonate ne sont tout de même pas très éloignés, nous pouvons supposer que les constantes y prennent les mêmes valeurs, et écrire :

$$[\overset{+}{H}]^4_{CO_3Ca} = [\overset{+}{H}]^4_{Min.}\left(1 + \frac{[\overset{+}{H}]}{K'_2}\right)$$

A 20° C, K'_2 et $[\overset{+}{H}]$ sont peu différents, respectivement, de 4.10^{-11} et de 10^{-10}. Et l'on a très simplement :

$$[\overset{+}{H}]^4_{CO_3Ca} = [\overset{+}{H}]^4_{Min.}\,(1 + 2{,}5) = 3{,}5\,[\overset{+}{H}]^4_{Min.} \qquad \text{ou} \qquad pH_{CO_3Ca} = pH_{Min.} - 0{,}13$$

Comme nous avons déjà calculé $pH_{Min.} = 10{,}17$, nous trouvons

$$pH_{CO_3Ca} = 10{,}04 \qquad \text{à } 20°\text{ C}.$$

S'il est intéressant de montrer que, du point de vue purement théorique, le pH correspondant au minimum de solubilité du « calcium » et le pH relatif à la solution de carbonate de calcium n'ont aucune raison d'être confondus, il est toutefois difficile de tenir compte, en pratique, de cette considération, étant donnée la faible différence.

REPRESENTATION GRAPHIQUE de la FONCTION Ca = f (pH)

A première vue, cette représentation ne semble pas présenter de difficultés , puisque nous connaissons l'expression :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w\,[\overset{+}{H}]^2 + \sqrt{\left([\overset{+}{H}]^2 - K_w\right)^2 + 16\,K'_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]^3}}{4\,[\overset{+}{H}]}$$

Mais K'_w, K'_2, K'_s ne sont pas des constantes et nous nous heurtons à un problème difficile à résoudre. Nous pourrions expliciter, en fonction de $[\overset{+}{H}]$, K'_w, K'_2, K'_s , qui s'expriment par des relations de la forme :

$$pK' = pK - \frac{A\sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}}$$

avec : $$\mu = 2\,[\overset{=}{CO}_3] + 2\,[\overset{++}{Ca}] + \frac{1}{2}\left\{[CO_3\overset{-}{H}] + [\overset{+}{H}] + [\overset{-}{OH}]\right\}$$

$[\overset{=}{CO}_3]$, $[\overset{++}{Ca}]$, $[CO_3\overset{-}{H}]$ et $[\overset{-}{OH}]$ peuvent s'exprimer en fonction de $[\overset{+}{H}]$.

Cette méthode présente deux défauts : elle est d'abord compliquée , mais surtout, elle réclame une connaissance exacte des fonctions $K'(\mu)$. Or, nous avons vu que ces fonctions sont très mal connues .

Nous pourrions tracer la courbe par approximations successives, en calculant des valeurs approchées de $[\overset{++}{Ca}]$ à partir des constantes K_2, K_w et K_s ; ces valeurs de $[\overset{++}{Ca}]$ permettraient de calculer, en chaque point, les constantes apparentes K'_w, K'_2, K'_s, qui donneraient pour $[\overset{++}{Ca}]$ des valeurs plus correctes. Une meilleure approximation sera obtenue en répétant le calcul à l'aide des résultats ainsi trouvés.

Une telle méthode a été utilisée par Kauko Komulainen *(131)*, mais elle nous paraît longue et elle nécessite le choix des constantes parmi les nombreuses valeurs fournies par la littérature. Si ce choix est mauvais, le calcul fournira des résultats inutilisables.

Il est beaucoup plus pratique, avant d'effectuer tout calcul, de tracer expérimentalement la courbe $\overset{++}{Ca} = f(pH)$. Ceci nous permettra :

- de déterminer une des constantes, K_s, de façon personnelle,
- de calculer, en chaque point, une force ionique exacte,
- de choisir une relation $K'(\mu)$ compatible avec les résultats expérimentaux,
- enfin, de vérifier le bien fondé de la théorie.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

- Description des expériences :

Nous avons adopté la méthode très simple qui consistait à mélanger, en proportions variables, des solutions de chaux et d'acide carbonique, dans des ballons de Pyrex de 50 cc. Ces flacons, entièrement pleins, étaient fermés par des bouchons rodés, les surfaces de portage étant enduites de vaseline pour assurer l'étanchéité.

Les solutions de chaux étaient obtenues à partir de chaux ou de carbonate de calcium R.P. * calciné au four électrique à 1200 degrés, pendant deux heures. Le produit était mis à refroidir dans un dessicateur contenant de la soude qui absorbait le gaz carbonique de l'enceinte, puis introduit dans un Erlenmeyer contenant de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air. Cette eau avait été distillée deux fois dans des appareils de Pyrex. Toutes ces précautions avaient pour but d'éliminer les corps étrangers au système, et d'empêcher l'action du gaz carbonique de l'atmosphère.

L'Erlenmeyer était bouché et scellé et l'on attendait un temps suffisant pour que la solution de chaux soit saturée. Des expériences ont d'ailleurs été effectuées pour déterminer l'action du temps sur la dissolution de la chaux et les résultats en seront donnés dans le chapitre consacré aux mesures. De plus, un abondant excès de phase solide était toujours prévu.

Avant d'être utilisée, la solution décantée était analysée, puis introduite en quantités décroissantes dans les ballons de mélange. Des quantités croissantes d'acide carbonique étaient, par contre, ajoutées. Nous n'avons pas voulu introduire de phase gazeuse, pour faciliter l'étude du phénomène, en le réduisant à sa plus simple expression. **

---

* Les bulletins d'analyse de ces produits sont les suivants :

Chaux R.P.		Carbonate R.P.	
CaO % : 95 % P.M. 56,07		CO_3Ca % : 99-100 P.M. 100,07	
Impuretés max. %		Impuretés max. %	
Perte à la calcination	5 %	Insoluble ClH	0,005
Métaux lourds	0,000 %	Métaux lourds	0,0005
Fer	0,005	Fe	0,001
$SiO_2+O_3Al_2$	0,01	Na	0,02
Ba	0,000	NH_4	0,01
SO_4	0,02	SO_4	0,005
Cl	0,002	Cl	0,001

Comme, de toute façon, nous devions calciner la chaux pour en éliminer les impuretés, il n'était pas plus difficile de préparer de la chaux à partir du CO_3Ca qui était légèrement plus pur.

** L'introduction de la phase gazeuse, à condition évidemment que sa teneur en gaz carbonique ne soit pas une constante, ne modifie, ni le problème, ni les résultats, nous aurions trouvé, dans tous les cas, la même relation entre $[\overset{+}{H}]$ et $[\overset{++}{Ca}]$. L'équilibre est toutefois plus long à obtenir en présence de la phase gazeuse.

Les solutions d'acide carbonique étaient, elles, préparées simplement en faisant barboter dans de l eau bidistillée le gaz fourni par une bouteille d anhydride carbonique, et purifié par les moyens classiques .
Les flacons d équilibre étaient agités plusieurs fois par jour et l analyse était effectuée , après des périodes d attente, s'échelonnant entre 8 et 30 jours . En fait, nous dépassions ainsi largement le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre .
Lorsque l'on étudie le domaine situé entre la chaux pure et le minimum de solubilité, on constate que la précipitation de carbonate se produit dès l addition de l acide carbonique et l'équilibre est atteint rapidement.
De l autre coté du minimum, la concentration des ions $Ca^{\cdot\cdot}$ augmente. Comme la quantité fournie par la chaux est insuffisante il faudra, pour étudier ce domaine, ajouter du carbonate de calcium en excès .
Le temps nécessaire à l équilibre est alors plus long . Cependant, l addition d acide carbonique dans la chaux (ou même l addition de chaux dans l'acide carbonique) donne généralement lieu, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, à une précipitation locale de carbonate de calcium . Cette phase solide naissante facilite certainement ensuite la saturation.
La température à laquelle étaient effectuées les expériences, était celle du laboratoire . Nous supposions que, pendant quelques jours, les variations en étaient négligeables . L expérience nous a d'ailleurs montré que la température n'avait pas une influence considérable sur les résultats.
Les expériences se sont échelonnées entre le 1er Avril et le 6 Octobre, et nous avons pu faire des mesures aux températures de 13, 15, 18, 20, et 24 degrés .

Mesures effectuées

Le problème est de déterminer la teneur en calcium et le pH de la solution.

Le prélèvement destiné au dosage du calcium doit être parfaitement séparé de la phase solide . D'autre part, toute manipulation à l'air libre, risque de faire varier le pH et, en même temps, la teneur en calcium de la solution . Les prélèvements ont été effectués simplement à l'aide d'une seringue en Pyrex . Il suffisait de veiller à ne pas entraîner de carbonate de calcium déposé au fond et sur les parois du ballon de réaction .laissé préalablement au repos pendant deux jours .

La mesure du pH ne réclamait, en principe, qu'une grande rapidité opératoire . Elle devait s effectuer dès que le ballon était débouché . En fait, les échanges, évasion ou invasion, de gaz carbonique, entre les phases liquide et gazeuse, sont, heureusement, assez lents . Dans le cas contraire, les mesures du pH, par la méthode potentiométrique, auraient été très difficiles .

Des mesures de résistivité ont été parfois effectuées ensuite, sur le même échantillon. Elles étaient légèrement faussées par la présence de chlorure de potassium . Il aurait fallu faire la mesure du pH après celle de la résistivité, mais nous n'avons pas voulu risquer de fausser la mesure la plus importante .

Nous allons, maintenant, exprimer en détail les différentes opérations que nous venons d'énumérer .

Mesure du pH

Toutes les mesures que nous reproduirons ont été effectuées à l aide du « Titriskop Metrohm » dont la stabilité électrique est remarquable .

C'est un millivoltmètre électronique de très haute sensibilité, comportant une électrode de référence au calomel et une électrode de verre pour la mesure des pH normaux .

Nous avons utilisé, pour les pH très alcalins, une électrode de verre Beckmann spéciale . Les résultats étaient d'ailleurs peu différents de ceux obtenus avec l'électrode normale .

L'étalonnage se fait en un seul point, généralement à pH 7 . Il est bon de vérifier l exactitude des indications en plusieurs autres points de l échelle .

Les solutions tampons utilisées étaient des mélanges de phosphates ou d'acide chlorhydrique et de citrate disodique, étudiés par Sorensen. Les solutions mères employées étaient les suivantes :

- solution de ClH 0,1N
- solution de citrate : solution contenant 0,1 molécule de citrate disodique par litre, obtenue par dissolution de 21,008 g. d acide citrique cristallisé dans 200 cm^3 de soude N , et dilution à 1000 cm^3
- solution de phosphate de potassium : solution contenant 1/ 15^e mol/l de phosphate monopotassique, soit 9,078 g/l de PO_4H_2K
- solution de phosphate de sodium : solution contenant 1/15^e mol/l de phosphate disodique , soit 11,876 g/l de $PO_4HNa_2,2OH_2$.

Les différents pH obtenus, valables pour des températures comprises entre 10° et 70° C , sont les suivants

Mélanges de phosphates :

cm^3 Phosphate de Na	cm^3 phosphate de K	pH
0,25	9,75	5,29
0,5	9,5	5,59
1	9	5,91
2	8	6,24
3	7	6,47
4	6	6,64
5	5	6,81
6	4	6,98
6,00	3,836	7,00
7	3	7,17
8	2	7,38
9	1	7,73
9,5	0,5	8,04

Mélanges d'acide chlorhydrique et de citrate:

cm^3 citrate	cm^3 Cl H	pH
0	10	1,04
1	9	1,17
2	8	1,42
3	7	1,93
4	6	2,97
4,00	5,86	3,00
5	5	3,69

Dosage du Calcium -

Les méthodes de dosage du calcium sont assez nombreuses :

Le titre hydrotimétrique, ou « dureté » d'une eau est souvent mesuré, volumétriquement, au moyen d'une solution de savon ou de palmitate de potassium, suivant la méthode de Boudet et Boutron, ou de Blacher . Mais ces techniques donnent des résultats peu précis et ne peuvent nous convenir .

D'autres dosages par voie chimique sont longs ou peu sensibles : ainsi le dosage par le permanganate demande, auparavant, la précipitation du sel de calcium sous forme d oxalate et une filtration ; il ne convient bien que pour les teneurs en calcium, élevées, des solutions de chaux. De même, le microdosage de l oxalate de calcium par l hexanitratocérate d'ammonium est délicat.

La méthode de dosage des ions Ca^{++} par le complexon III* est séduisante, mais elle présente un grave défaut . il faut opérer en milieu tamponné à pH 10, ce qui risque de provoquer **dans notre cas, une précipitation de carbonate de calcium .

La méthode que nous avons utilisée est d'une simplicité extrême . Elle est basée sur le principe de la polarographie ; l appareil utilisé enregistrait automatiquement les résultats ce qui nous a permis d effectuer de nombreuses mesures.

Principe de la polarographie : La solution à analyser est mise en contact avec deux électrodes ; le plus souvent, de mercure, entre lesquelles on applique une différence de potentiel croissante , allant de zéro à deux volts, par exemple .

L'anode offre une grande surface de contact, afin que la différence de potentiel anode solution ne varie pas avec l'intensité du courant . La cathode, par contre, doit posséder la propriété d'être instantanément polarisable, ce qui réclame une très faible surface : elle est généralement constituée par des gouttes de mercure qui s'écoulent d'un tube capillaire . Ce procédé comporte ainsi l'avantage de reformer constamment la cathode , en éliminant les produits de l'électrolyse .

---

* Sel disodique de l'acide éthylènediaminetétracétique qui « complexe » les ions Ca^{++} et Mg^{++} en solution .

** L'expérience montre que cette précipitation n est pas instantanée et que des phénomènes de sursaturation apparaissent souvent .

Le résultat cherché est de faire tendre le courant vers une valeur de saturation qui dépend des dimensions des gouttes de mercure, mais aussi de la concentration du produit étudié .

Si nous portons la tension appliquée entre électrodes sur l'axe des abscisses et le courant qui traverse la solution sur l'axe des ordonnées, nous obtenons une courbe dont la forme est donnée par la figure ci-dessous : (fig. 45)

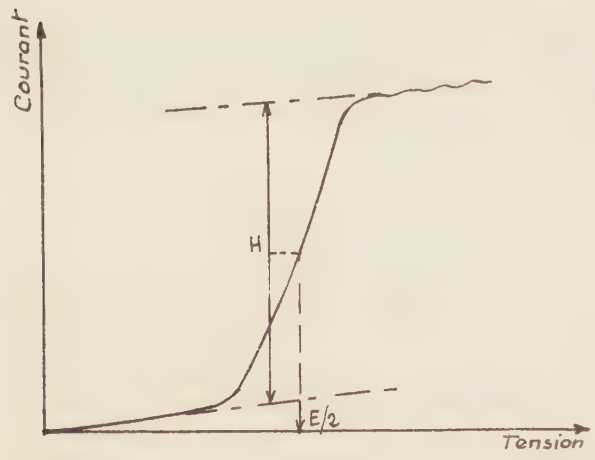


Fig. 45

Au départ, le courant augmente lentement: les ions se déplacent sous l'action du faible champ électrique et viennent à proximité des électrodes, mais ne se déchargent pas .

Lorsque l'on atteint une différence de potentiel suffisante, dite « tension minima de décomposition » , les ions se déchargent sur les électrodes, ce qui se traduit par une rapide augmentation de courant . Mais ce courant ne peut continuer à croître : étant donnée la très faible dimension de la cathode, il se produit, à son contact, une raréfaction des ions susceptibles d'être déchargés . Cet affaiblissement est bien compensé par la diffusion des ions qui proviennent d'un point quelconque de la solution , mais ce phénomène est limité par la vitesse de diffusion des ions et la concentration ionique ; aussi, le courant tend-il vers une valeur constante .

La tension correspondant à l'ordonnée moyenne de la partie croissante ou « tension de demi palier » , caractérise l'ion déchargé, chaque corps se déchargeant pour une tension différente, alors que la hauteur du palier caractérise sa concentration . Cette dernière valeur est obtenue par comparaison avec les résultats fournis par des solutions d'étalonnage, de titre connu, polarographiées exactement dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser .

En pratique, la solution est placée dans un petit bécher de verre peu soluble, contenant un peu de mercure qui sert d'anode . La cathode est constituée par le mercure qui s'écoule d'un tube capillaire d'un diamètre de 30 microns environ, surmonté d'un réservoir .

Une tension variable linéairement en fonction du temps est appliquée entre les deux électrodes, et le très faible courant qui en résulte, de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-4} ampères, convenablement amplifié, est enregistré sur une bande de papier déroulée par le mécanisme qui assure la variation de tension .

L'écoulement des gouttes donne lieu à des variations de courant, qui sont, en partie, amorties par l'appareil , mais produisent, cependant, des oscillations sur l'enregistrement . Les mesures de la hauteur de palier tiennent compte de la valeur moyenne du courant .

Le dosage polarographique direct du calcium est pratiquement impossible : l'ion Ca^{++} produit bien une vague à - 2,2 volts, en présence de sels de tétraméthylammonium comme électrolyte support , mais la vague présente un maximum que les suppresseurs usuels n'atténuent pas .

Une méthode indirecte a été mise au point par MM. Souchay et Le Peintre * : le sel calcique de l'acide chloranilique est remarquablement insoluble.

Il suffit d'ajouter à la solution à analyser un excès d'acide chloranilique, d'attendre la précipitation du sel de calcium et de doser l'acide qui reste en solution. En raison de sa fonction quinone, l'acide chloranilique est réductible au polarographe. Mais la forme des courbes obtenues dépend du pH auquel s'effectue la réduction (Fig. 46).

* P. Souchay et Le Peintre-Dosage polarographique du calcium par l'acide chloranilique . Chimie Analytique Fr . 1950 - 32 - 11 bis, p. 55

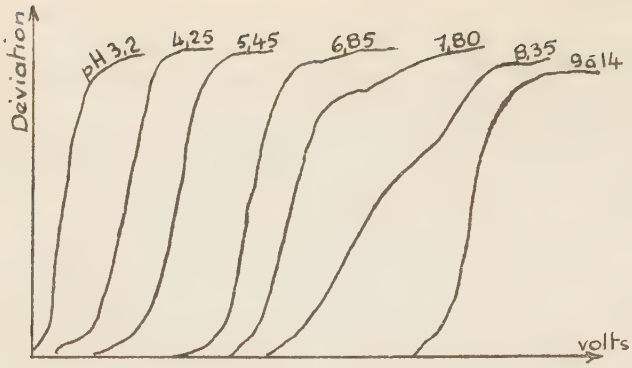


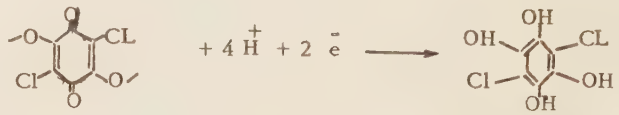
Fig. 46

Aux pH supérieurs à 9, la tension de demi-palier E/2 reste constante, quel que soit le pH .

Aux pH compris entre 7,6 et 8,9 , les résultats ne sont pas satisfaisants : il apparaît plusieurs paliers .

Aux pH inférieurs à 7,5 , les paliers sont satisfaisants, mais la tension E/2 varie avec le pH . Pour opérer dans les mêmes conditions, il faudra tamponner le milieu .

La hauteur du palier correspond alors à l'intervention de deux faradays dans le processus de réduction : MM. Souchay et Le Peintre sont amenés à envisager la transformation de l'acide chloranilique en dichlorotétrahydroxybenzène , suivant la réaction :



Les meilleurs résultats sont obtenus à pH 5,5 . Les auteurs ajoutent deux cm³ d'une solution de tylose à 4 % à chaque échantillon étudié . En l'absence de tylose, les polarogrammes présenteraient des maxima. En fait, au cours de nos mesures, nous avons comparé les résultats obtenus avec et sans tylose : il n'y avait pas dedifférence perceptible . Aussi, n'avons-nous plus ajouté de solution de tylose, qui présentait, par ailleurs, le défaut de boucher rapidement pipettes et burettes .

Technique opératoire :

Un volume connu de la solution à analyser est mis dans un bécher et complété à20 cm³ avec de l'eau distillée . La concentration finale en calcium doit être comprise entre 10 et 50 mg/l .

On ajoute ensuite 3 cm³ de solution alcoolique d'acide chloranilique à 2,5 mg/l , et l'on attend pendant 3 heures la précipitation du sel de calcium, en agitant fréquemment .

On ajoute ensuite deux cm³ du tampon à pH voisin de 5,5 , obtenu en mélangeant 2 molécules d'acétate de sodium et 0,2 molécules d'acide acétique, et en complètant à un litre .

Trois cm³ de solution suffisent pour une analyse effectuée avec le polarographe enregistreur RADIOMETER (Copenhague) .

Lorsque nous avions effectué une série d'expériences, nous les recommencions à titre de vérification, en utilisant l'excès de solution, non encore polarographié . Nous avons constaté , qu'en règle générale , la hauteur des paliers obtenue au cours de la deuxième mesure, était plus faible que celle obtenue la première fois . La différence est de 0,5 à 1mm, mais le phénomène est aussi valable pour les solutions d'étalonnage que pour les solutions à analyser, ce qui en réduit l'importance . Ceci est dû probablement à l'action, en fonction du temps, de la solution tampon .

Les polarogrammes obtenus ont la forme indiquée par la fig. 47 . (voir page suivante) .

Pour mesurer la hauteur de palier, nous encadrons la courbe entre deux parallèles, l'une tracée au pied, l'autre au sommet . La partie supérieure de la courbe présente des oscillations et il faut choisir une « hauteur » moyenne . La mesure en est faite parallèlement à l'axe des ordonnées et l'on peut admettre une erreur de ± 0,5 mm environ.

Les solutions étalons sont obtenues en étendant x...cm³ d'une solution de sulfate de calcium, à 0,1 mg. de calcium par cm³ ; avec de l'eau distillée jusqu'au volume de 20 cm³.

Si nous portons en abscisse la teneur en calcium de la solution et en ordonnée la hauteur de palier, nous pouvons constater (fig. 48) que le résultat est linéaire si x est compris entre 1 et 10 cm³.

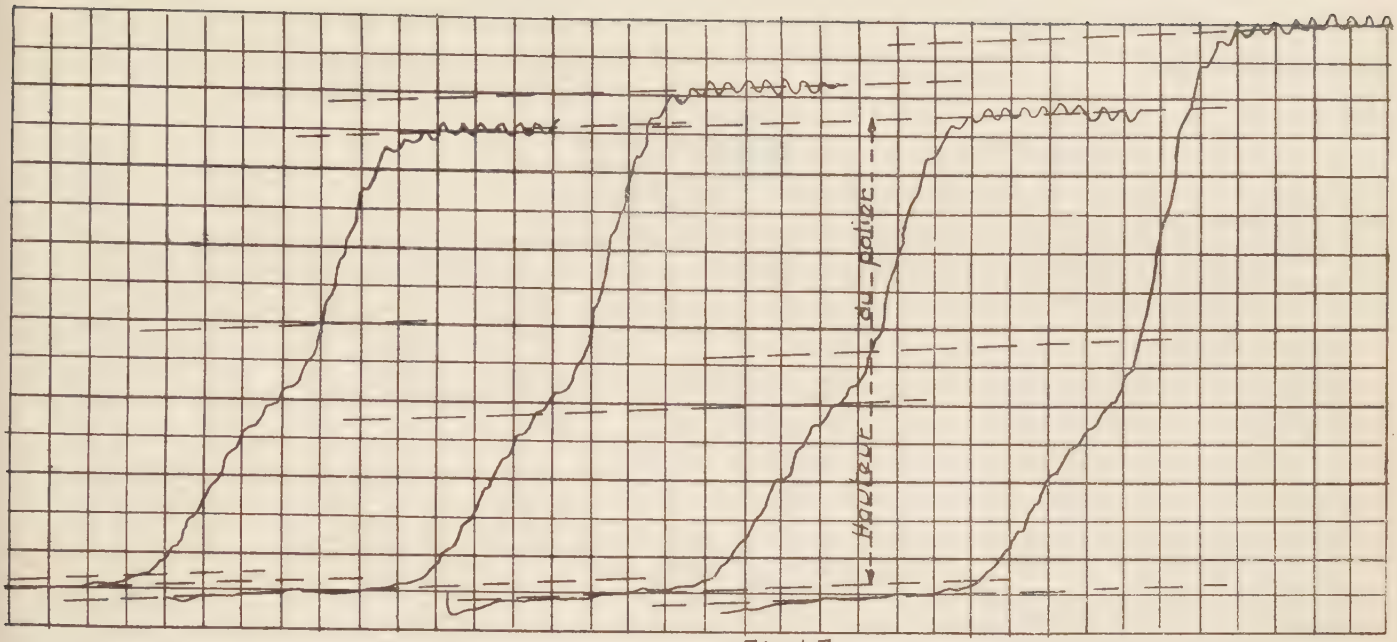


Fig. 47

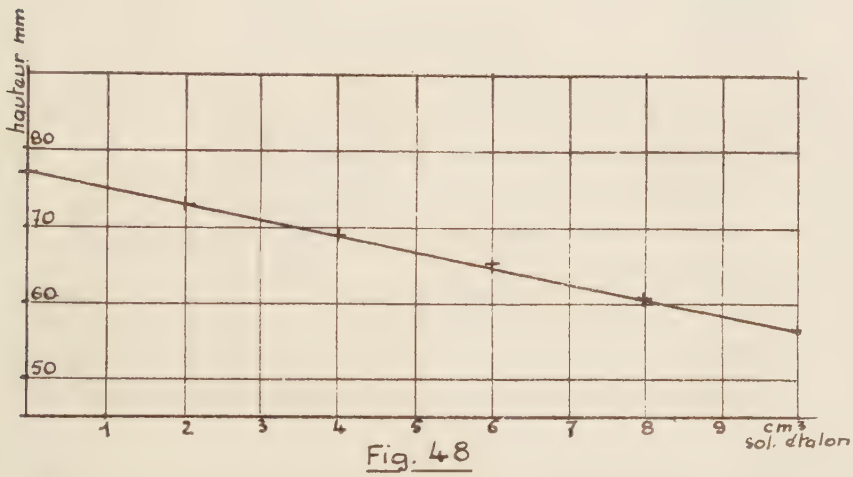


Fig. 48

Au cours de chaque série de mesures, on utilise deux ou trois solutions de titre connu, afin de déterminer à nouveau la courbe d'étalonnage . Cette façon de faire permet de tenir compte des variations des différents facteurs d'une série de mesures à une autre .

Dans le cas des concentrations en calcium inférieures à 10 mg/l , nous avons dilué les réactifs et utilisé une plus forte sensibilité de l'appareil de mesure .

La nouvelle solution d'acide chloranilique s'obtenait en ajoutant à 3 cm^3 de l'ancienne solution, 12 cm^3 d'alcool et la solution de SO_4Ca correspondait à 0,02 mg/ cm^3 . Dans chaque expérience, on utilisait 3 cm^3 d'acide dilué et 1 cm^3 de solution tampon.

Voici un exemple des hauteurs de palier relevées en choisissant une sensibilité convenable :

$[\overset{++}{Ca}]$	0 mg/l	2 mg/l	5 mg/l
1ère exp.	88 mm	84,5 mm	80,5 mm
2ème exp.	87,5 mm	83,5 mm	79,5 mm

En admettant un erreur de ±0,5 mm sur la lecture de la hauteur de palier, on peut mesurer les concentrations de calcium inférieures à 10 mg/l à ±0,25 mg/l près .

La très grande sensibilité de la méthode polarographique est un défaut lorsque l'on désire analyser des solutions, dont la teneur en calcium est élevée . Il faut alors diluer les échantillons.

Résultats obtenus :

Nous donnons ci-dessous les résultats des mesures effectuées pour une température de 20° . La teneur en calcium est exprimée en mg. de calcium par litre .

1 mg de Ca par litre correspond à :

- 2,5 mg de CO_3Ca/l
- 0,25 d° français
- 0,175 d° anglais
- 0,14 d° allemand
- 0,05 milliéquivalent
- 0,025 millimol/l

pH	[Ca] mg/l	Résistivité ohm cm/ cm²	Conductivité . 10^4 mho
12,6	915 880	147 150	68 66,6
12,55	650 610	185 192	54 52
12,5	510 500	214 215	46,7 46,5
12,4	410 390	264 277	38 36
12,3	260 240	338 380	29,7 26,3
12,25	235	417	24
12,2	205 200	454 500	22 20
12,1	170 167	715	14
11,95	112	757	13,2
11,85	90	1000	10
11,8	81 79	1100 1150	9,1 8,7
11,7	61 60	1640 1670	6,2 6
11,35	27 26	3280	3,05
11,1	16 15,5	4460	2,24
10,8	13,5 12	.....	.....
10,4	3 2	.....	.....
9,8	4 1,8	29000	0,345
9,7	2,5 2,1	29000	0,345
0,65	3,5 2	27700	0,36
9,6	4,5	24000	0,416
9,35	7 6	22700	0,44
9,2	7,5 7,25	.....	.....
9,15	10	18900	0,53
9,1	11 7	16400 17600	0,61 0,57
9	12,5 7,5	14500 17000	0,69 0,59
8,95	10,5 9	16400	0,61
8,9	13 10,5	12600 16400	0,81 0,61
8,8	13 9	.....	.....
8,7	15 12	11700 13800	0,85 0,725
8,65	14 13,5	13600	0,735
8,6	20,5 12,5	.....	.....
8,55	18 17,5	9800	1,02
8,5	20 15	.....	.....
8,45	19 14		
8,4	25 17		.....
8,35	24	7250	1,38
8,3	28 20	.....	.....
8,25	26 25	7600	1,32
8,15	25 23	.....	.....
8	45 44	3460	2,8
7,6	68 49	.....	.....
7,55	73 69	2770 2960	3,6 3,4
7,2	115	2120	4,7
7,1	118	1950	5,15
6,95	158	1510	6,6
6,9	156 154	.....	.....
6,7	223	1210	8,25
6,6	210	.....	.....
6,4	330 327	830	12
6,35	378	755	13,2

N.B. - Pour un même pH , de nombreuses mesures ont été effectuées nous n avons fait figurer que les valeurs extrêmes observées .

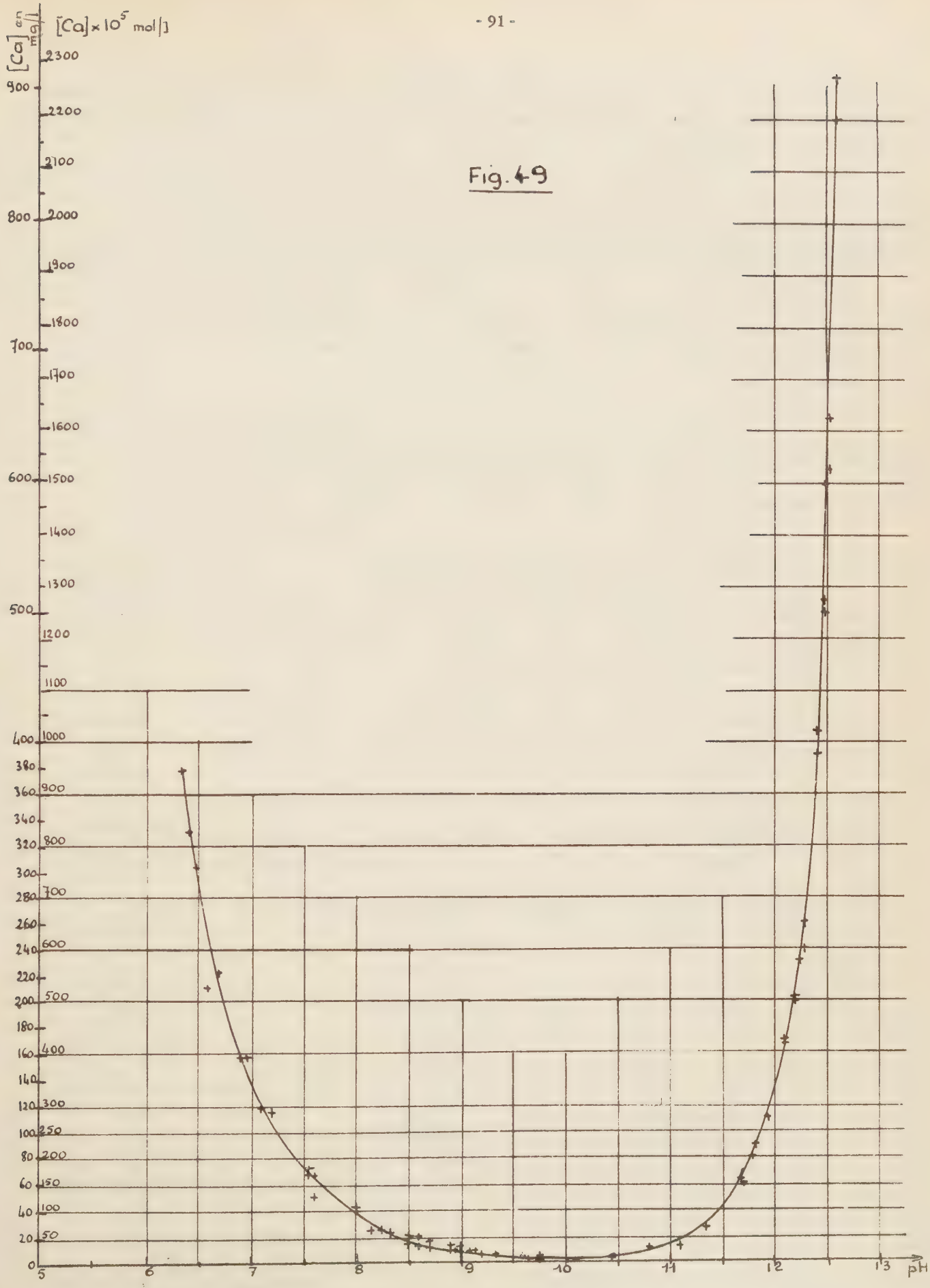


Fig. 49

Nous avons reporté sur la figure 49 les valeurs de $[\overset{++}{Ca}]$ en fonction du pH . La forme de la courbe rappelle, comme le prévoyait la théorie, celle d'une parabole . Elle passe bien par un minimum , d'ailleurs très plat, ce qui empêche de connaître avec précision pour quelle valeur du pH il se produit.

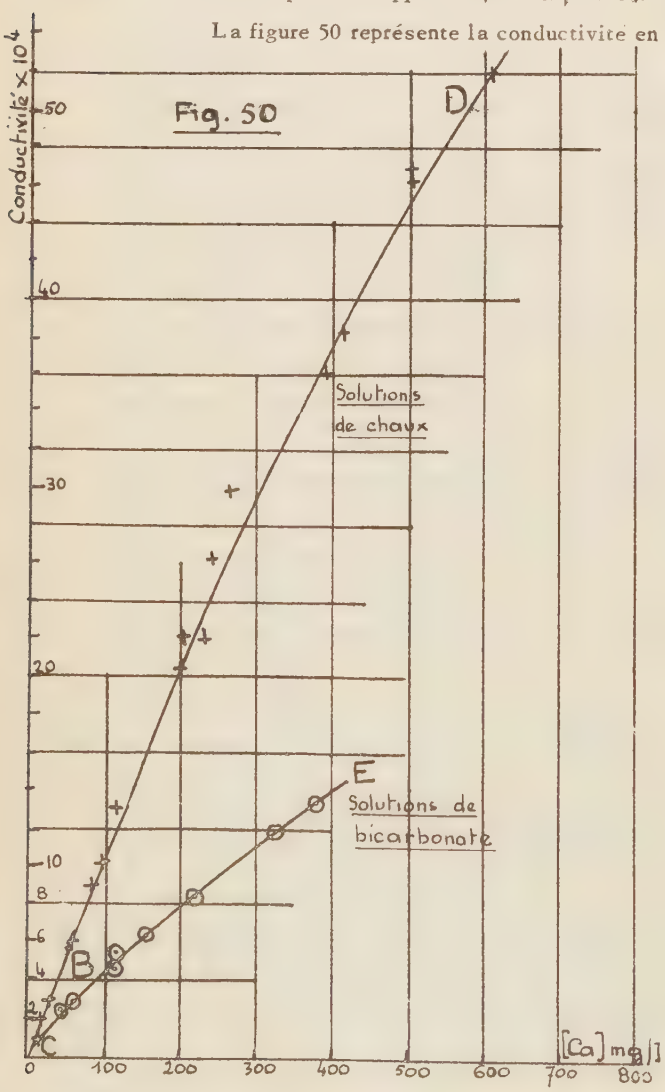
En fait, cette courbe est difficile à déterminer, particulièrement dans la région des pH inférieurs à 10 . Des phénomènes de sursaturation, déjà signalés, créent, d'une part, des difficultés et, d'autre part, la dissolution du verre, malgré l'emploi du Pyrex, introduit des ions étrangers. Des essais ont été effectués en ballons paraffinés, mais la couche protectrice absorbe le CO_3Ca qui s'incruste dans la paraffine . Les mesuresfaites avec des flacons en matières plastiques n'ont pas conduit à des résultats meilleurs, le caractère acide de ces matières étant nettement marqué .

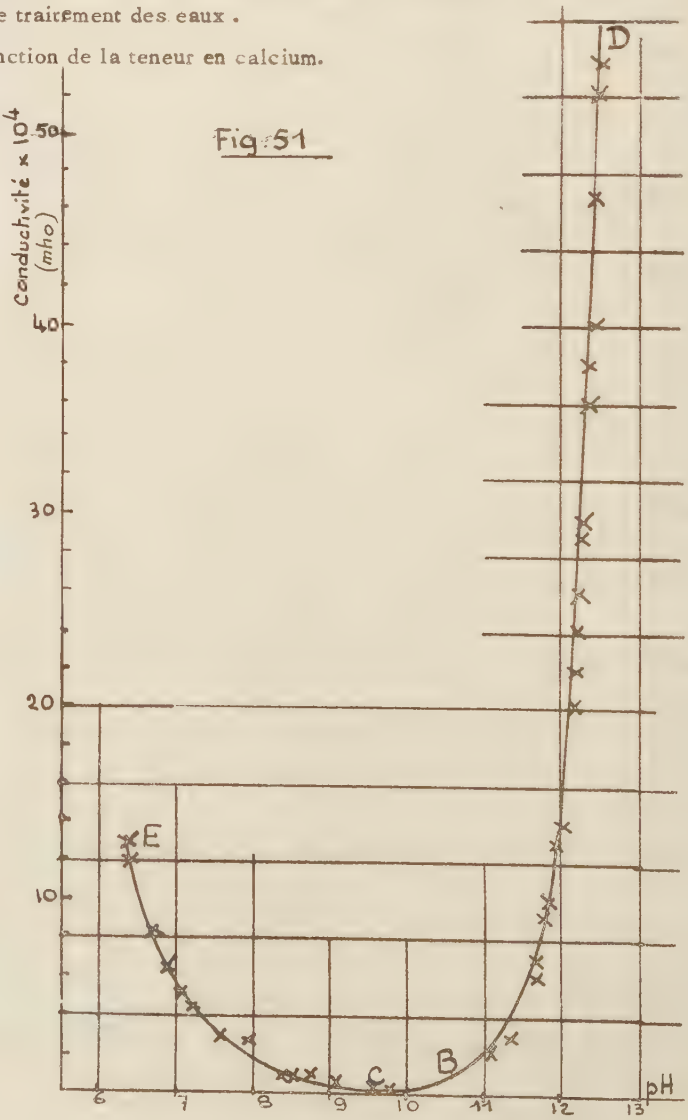
A ces difficultés, il convient d'ajouter celles relatives à la nature même du carbonate de calcium. Les variétés cristallines de CO_3Ca sont, en effet, nombreuses : au cours d'une précipitation rapide, trois variétés anhydres apparaissent : la calcite (rhomboèdrique) , l'aragonite (orthorhombique) et la vatérite (hexagonale) . Il existe, en plus, deux variétés considérées comme particulièrement instables : le carbonate colloïdal, amorphe, et l'hexahydrate, monoclinique . A chacune de ces formes, correspond une constante de solubilité (4) , (22) , (32) , (38) , (52) .

Les proportions relatives des différents carbonates précipités varient au cours du temps, par suite des transformations qui s'effectuent au sein de la phase solide M.H. Bilde *(139)* a étudié, en particulier, par diffraction électronique la carbonatation d'une solution de chaux à l'air ambiant : la pellicule qui se forme à la surface donne, au début, un spectre d'anneaux flous , auquel se substitue, par la suite, le diagramme de la calcite qui est la forme la plus stable . Comme la dimension des cristaux formés augmente avec le temps, la solubilité va en diminuant.

Aussi, en pratique, sommes-nous obligés de tenir compte d'une courbe moyenne de solubilité . Cette approximation sera suffisante pour les applications aux problèmes de traitement des eaux .

La figure 50 représente la conductivité en fonction de la teneur en calcium.





Elle met en évidence deux courbes bien différentes : la courbe DB correspond, pour des teneurs en calcium supérieures à 30 mg/l environ, à des solutions de chaux plus ou moins diluées, puisque le nombre des ions $\overset{\cdot\cdot}{CO}_3$ rencontrés dans ce domaine est négligeable ; la courbe BE correspond à des solutions de bicarbonate plus ou moins diluées puisque ici encore, la conductibilité des ions $\overset{\cdot\cdot}{CO}_3$ en nombre infime peut être négligée. Aux environs de l'origine, une portion de courbe à peine visible, CB correspond à des solutions contenant des ions $\overset{\cdot\cdot}{CO}_3$ mélangés aux ions $\overset{+}{Ca}^{+}$, $\overset{\cdot\cdot}{CO}_3\overset{-}{H}$ et $\overset{-}{OH}$, en quantité appréciable.

Pour des solutions de $Ca(OH)_2$ et $(CO_3H)_2Ca$, si la dissociation était complète, la conductivité serait proportionnelle à $[\overset{+}{Ca}]$ et les courbes BD et BE seraient des droites. En fait, la dissociation de la chaux et du bicarbonate n'est pas complète. Nous tiendrons compte de ce phénomène dans la recherche de la concentration du « calcium total » en fonction de la concentration des ions calcium, et vice-versa.

La figure 51 traduit la variation de la conductivité en fonction du pH. Elle ressemble à la courbe $[\overset{++}{Ca}] = f(pH)$

Cas particulier de la solubilité du carbonate de calcium :

La théorie nous a montré qu'une solution de CO_3Ca dans l'eau pure avait un pH de 10,04 à 20° C. Nous avons voulu vérifier cette propriété expérimentalement.

En faisant bouillir l'eau distillée pour en chasser le gaz carbonique et en la laissant refroidir à l'abri de l'air, nous avons d'abord obtenu des pH trop faibles :

Température	pH	$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l ou en CO_3Ca mg/l		Temps
13° C	9,35	10	25	2 jours
17°	8,9	9,5	24	1 mois
«	8,7	9,5	24	«
«	8,8	10	25	«
20°	9,35	6 - 7	15 - 17	4 jours
24°	8,7	8,5 - 9	21 - 22	14 « paraff.
24°	8,7	12,5 - 12	31 - 30	non paraffiné

Bien que les flacons soient hermétiquement bouchés, nous constatons une diminution de pH lorsque le temps de contact augmente. Nous pensons qu'il s'agit d'une coïncidence, le pH final ne dépendant que des traces d'acide carbonique imprévisibles, introduites par l'air au cours des manipulations de remplissage des ballons, traces qui varient avec chaque échantillon.

Nous avons amélioré ces résultats en emplissant les ballons d'expérience d'eau distillée, bouillie et refroidie, et en dégazant sous vide. Le carbonate de calcium était ensuite ajouté très rapidement.

Voici les résultats obtenus :

Température	pH	$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l ou en CO_3Ca mg/l		Temps
15° C	9,7	7,5 - 8,5	19 - 21	8 jours
18°	9,8	3	7,5	6 «
«	9,65	3,5	8,7	6 «
«	9,8	4	10	6 «
«	9,6	4-5	10 - 12,5	6 «
«	9,7	2,5	6,2	8 «
«	9,65	2	5	8 «
«	9,8	1,8 - 2	4,5 - 4	8 «

Nous avons filtré quelques échantillons, avant analyse, sur un filtre préalablement lavé et séché, afin d'éliminer les particules de carbonate de calcium qui pourraient être entraînées au cours d'une prise d'échantillon. Les teneurs en calcium sont plus faibles après filtration. A notre avis, cette dernière opération modifie l'équilibre du système en introduisant des ions étrangers qui diminuent la concentration finale de la solution en calcium.

Ainsi, la mesure de la solubilité du CO_3Ca reste très difficile. Nous avons pu tendre vers la valeur théorique du pH de la solution, sans toutefois l'atteindre.

Ceci explique la divergence des chiffres de solubilité fournis par la littérature ; la plupart d'entre eux ne sont pas accompagnés de la valeur correspondante du pH, ce qui empêche toute interprétation.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Bihet *(126)* et que nous reproduisons :

Température	pH	$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	ou en CO_3Ca mg/l	Temps
20° C	9,7	3,6	9	5 jours
«	9,7	4,1	10,2	«
«	9,7	5	12,5	«
«	9,7	5	12,5	«
«	8,7	5	12,5	«
«	9,5	5,8	14,7	«

Le pH calculé par cet auteur était aussi de 10,04.

Bihet explique les différences soit par :

- une erreur de mesure de pH (hypothèse qui semble peu plausible)
- une dissociation incomplète du carbonate de calcium,
- la formation d'ions complexes.

En fait, en prenant des précautions suffisantes, on peut obtenir, ainsi que nous venons de le voir, un pH de 9,8 qui n'est pas très éloigné de la valeur théorique. La différence peut être due à l'impossibilité d'éliminer les dernières traces d'acide carbonique ou à la nature cristalline du CO_3Ca.

÷
÷ ÷
÷

IVème Partie

APPLICATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

APPLICATION des RESULTATS EXPERIMENTAUX au CALCUL de la COURBE THEORIQUE $[Ca] = f(pH)$

L'expression générale de la fonction $[\overset{++}{Ca}] = \varphi [\overset{+}{H}]$ est :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w \cdot [\overset{+}{H}]^2 + \sqrt{([\overset{+}{H}]^2 - K'^2_w)^2 + 16\, K'_s [\overset{+}{H}]^2 + 8 \frac{K'_s}{K'_2} [\overset{+}{H}]^3}}{4\, [\overset{+}{H}]}$$

Comme nous avons déterminé la courbe expérimentale $[Ca] = f(pH)$, nous pouvons connaître la force ionique en chaque point de la courbe théorique .

Le calcul de la force ionique est très simple : la connaissance du pH et de la teneur en calcium permet de calculer la concentration des autres ions . Nous avons utilisé dans ce but la figure 39 de la page 70 ,

On calcule aisément :

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma C_i Z_i^2$$

C_i étant la concentration de l'ion considéré
Z_i « valence

Tous ces calculs ne demandent pas une grande précision

On obtient alors le tableau suivant :

$10^5 . [\overset{++}{Ca}]$ ion g/l	$10^5 . [\overset{-}{OH}]$	$10^5 . [\overset{-}{CO_3H}]$	$10^5 . [\overset{--}{CO_3}]$	pH	$\mu\ 10^4$	$\sqrt{\mu} \cdot 10^2$
1800	3600	néglig.	néglig.	12,6	540	23,3
1300	2600	«	«	12,5	390	19,8
550	1100	«	«	12,25	165	12,9
320	640	«	«	12	96	9,8
100	200	«	«	11,5	30	5,5
35	67	«	1,2	11	10,7	3,27
16	27	«	2,5	10,5	5	2,2
10	négl.	10	5	10	3,5	1,85
12	«	19	2,5	9,5	3,8	1,9
20	«	40	négl.	9	6	2,45
40	«	80	«	8,5	12	3,46
95	«	190	«	8	28	5,34
180	«	360	«	7,5	54	7,35
340	«	680	«	7	102	10
470	«	940	«	6,75	141	11,9
760	«	1520	«	6,5	228	15,1
950	«	1900	«	6,35	285	16,9

Pour les pH inférieurs à 9 , nous savons que l'équation théorique se réduit à

$$[\overset{++}{Ca}]^2 = \frac{K'_s}{2K'_2} [\overset{+}{H}]$$

ou

$$2 \log [\overset{++}{Ca}] = \log K'_s - \log 2 - \log K'_2 + \log [\overset{+}{H}]$$

Nous nous proposons d'utiliser , pour variation des constantes apparentes avec la force ionique, les expressions proches de celles prévues par Debye Huckel *

(1) $$pK'_2 = pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}9\sqrt{\mu}}$$

(2) $$pK'_s = pK_s - \frac{4\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}9\sqrt{\mu}}$$

---

* L'application de la théorie de Debye-Huckel , théorie malheureusement insuffisante nous conduit à l'expression (2) Les expressions (1) et (3) sont obtenues par analogie . Beaucoup d'auteurs, depuis la publication du travail de Larson et Buswel *(113)* admettent plutôt pour variation :

$$pK'_2 = pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}4\sqrt{\mu}} \qquad pK'_s = pK_s - \frac{4\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}4\sqrt{\mu}} \qquad pH = \log \frac{1}{[\overset{+}{H}]} + \frac{0{,}5\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}4\sqrt{\mu}}$$

Nous avons aussi effectué les calculs avec ces expressions, mais elles nous ont paru moins satisfaisantes la constante apparente K'_s , terme prépondérant , n'augmente pas assez rapidement avec la force ionique .

Et pour le pH :

$$(3) \qquad pH = \log \frac{1}{[\overset{+}{H}]} + \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}}$$

Il vient alors :

$$2 \log [\overset{++}{Ca}] = -pK_s + \frac{4\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}} + pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}} - pH + \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}} - \log 2$$

ou :

$$2 \log [\overset{++}{Ca}] = pK_2 - pK_s - pH + \frac{2,5\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}} - \log 2$$

Choix des constantes :

Nous allons choisir, a priori, une constante K_2 ; un paragraphe préliminaire ayant été consacré à l'étude de cette constante, nous savons qu'à 20° C, sa valeur est très probablement comprise entre 3,2 et $5,3.10^{-11}$. Nous attacherons un préjugé favorable à la valeur de $4,2.10^{-11}$ trouvée par Harned Scholes.

Pour la constante K_s, nous tiendrons compte de nos résultats expérimentaux. Après plusieurs essais, nous avons obtenu une courbe théorique satisfaisante en utilisant la valeur :

$$K_s = 0,55.10^{-8}$$

ou :

$$pK_s = 8,26$$

Le calcul en est d'ailleurs simple et il suffit d'une seule mesure ; par exemple, nous avons trouvé expérimentalement :

$$pH = 7$$
$$[\overset{++}{Ca}] = 338.10^{-5}$$
$$\sqrt{\mu} = 0,1$$

En reportant dans la formule précédente, on a :

$$2 \log (3,38.10^{-3}) = 10,38 - pK_s - 7 + \frac{2,5 \cdot 0,1}{1+0,9 \cdot 0,1} - 0,3$$

d où :

$$pK_s = 8,26$$

Ce chiffre n'a qu'une valeur relative, car il dépend du choix de la constante K_2, et de la loi de variation des constantes apparentes et du pH avec la force ionique.

Pour les pH inférieurs à 9, on a ainsi :

$$(4) \qquad 2 \log [\overset{++}{Ca}] = 1,82 - pH + \frac{2,5\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}}$$

Nous remarquons que nous retrouvons, à peu de chose près, par le calcul et l'expérience, la valeur de pK_s de Langelier ($pK_s = 8,24$ à 20°).

C'est aussi, (si l'on tient compte de la correction de température suggérée par Langelier) la valeur utilisée par Vérain, Franquin et Marécaux ($pK_s = 8,32$ ou $K_s = 0,48.10^{-11}$ à 25°). Bihet ($pK_s = 8.34$ à 25°) et enfin Pourbaix ($pK_s = 8.274$ à 25°).

Il est maintenant facile de calculer, au moyen de la formule (4), $[\overset{++}{Ca}]$ à partir des variables pH et $\sqrt{\mu}$

On obtient alors

pH	$\sqrt{\mu}$, 10^2	$[\overset{++}{Ca}]$ mol/l. 10^5	ou $[\overset{++}{Ca}]$ mg/l
9	2,45	27.5	11
8,5	3,46	50.5	20
8	5,34	94	37.6
7,5	7,35	176.5	70 5
7	10	338	135
6.75	11.2	460	184
6,5	15.1	670	268
6,35	16,9	830	332

Les teneurs en calcium calculées pour les pH élevés, tout en restant dans le domaine expérimental, sont toutefois plus faibles que celles retenues pour le calcul des forces ioniques (fig. 49) . Par contre, pour les pH faibles, les teneurs mesurées sont plus élevées . Ceci est dû à la dissociation incomplète des solutions à forte concentration de bicarbonate . Le calcul nous donne la quantité d'ions calcium en solution, tandis que la mesure nous fournit le calcium total .

En première approximation, on suppose souvent le bicarbonate entièrement dissocié : cette hypothèse est insuffisante .

Nous disposons d'un moyen simple pour trouver la valeur approchée de la teneur en calcium total, lorsque la concentration ionique est connue .

Reprenons la figure 50 qui donnait la conductibilité d'une solution de bicarbonate, en fonction de sa teneur en calcium .

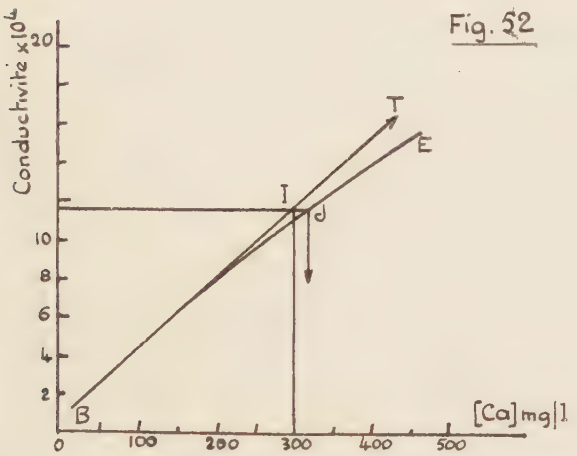


Fig. 52

La courbe expérimentale la plus probable est BE (fig.52) . Si la dissociation était complète, la courbe obtenue serait la droite BT , tangente à BE pour les faibles valeurs de $[\overset{++}{Ca}]$.

Ainsi, pour une concentration en ions Ca^{++} de 300 mg/l (point I) , la teneur en Ca total est (point J) de 320 mg/l environ .

On obtient ainsi :

pH	[Ca] tot. calculé mg/l	[Ca] tot. mesuré mg/l	
9	11	8 à 12	
8,5	20	14 à 24	
8	37,6	38	courbe probable
7,5	70,5	72	
7	135	136	
6,75	184	188	
6,5	290	320	
6,35	360	380	

pH compris entre 9 et 11,5

Dans ce domaine, l'équation théorique ne peut se simplifier .

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w \cdot [\overset{+}{H}]^2 + \sqrt{([\overset{+}{H}]^2 - K'_w)^2 + 16\, K'_s\, [\overset{+}{H}]^2 + 8\, \frac{K'_s}{K'_2}\, [\overset{+}{H}]^3}}{4\, [\overset{+}{H}]}$$

A 20° C :

$K_w = 0,681 . 10^{-14}$, $pK_w = 14,167$ d'après Harned Hammer (1933)

$K_s = 0,55 . 10^{-8}$

$K_2 = 4,2 . 10^{-11}$ d'après Harned Scholes (1941)

On calcule les résultats suivants :

pH	$\sqrt{\mu}\ 10^2$	$K'_w\ 10^{14}$	$K'_s\ 10^8$	$K'_2\ 10^{11}$	$[\overset{++}{Ca}]$ mol/l 10^5	$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l
9,5	1,95	0,71	0,655	4,53	17,7	7,1
10	1,85	0,71	0,650	4,53	13,6	5,45
10,5	2,2	0,715	0,67	4,6	16,8	6,7
11	3,27	0,733	0,735	4,82	37,7	15,08

Dans ce domaine, nous assimilons pH à $\log \frac{1}{[\overset{+}{H}]}$, sans tenir compte de l'activité de l'ion $\overset{+}{H}$, car les concentrations rencontrées sont faibles et, de plus, une légère variation de pH n'entraîne qu'une variation de $[\overset{++}{Ca}]$ insigni

fiante , puisque la courbe Ca = f (pH) est voisine de l'horizontale.

Nous pouvons reprendre le calcul exact (calcul que nous avons déjà effectué avec des constantes approchées) du pH au minimum de solubilité . Nous avions trouvé :

$$[\overset{+}{H}\ \text{min}]^4 = \frac{K_2^2\ K_w^2}{K_s}$$

K_2, K_w, K_s pouvant être considérées ici comme les valeurs particulières de K'_2, K'_w, K'_s au minimum .

On calcule alors :

$$[\overset{+}{H}\ \text{min}]^4 = \frac{(4{,}53.10^{-11})^2\ (0{,}71.10^{-14})^2}{0{,}65.10^{-8}} = 0{,}159.10^{-40}$$

soit :

$$pH_{min.} = 10{,}21$$

Cette valeur est voisine de la valeur approchée précédemment calculée qui était pH = 10,17 .

Le pH d'une solution de carbonate devient, en tenant compte des nouvelles valeurs des constantes

$$pH_{CO_3Ca} = 10{,}21 - 0{,}13 = 10{,}08$$

pH supérieurs à 11,5 :

L'expression générale simplifiée devient :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w}{2\ [\overset{+}{H}]}$$

ou :

$$\log\ [\overset{++}{Ca}] = \log K'_w - \log 2 + \log \frac{1}{[\overset{+}{H}]}$$

Nous supposerons que :

$$pH = \log\frac{1}{[\overset{+}{H}]} + \frac{0{,}5\ \sqrt{\mu}}{1+0{,}9\ \sqrt{\mu}}$$

et :

$$pK'_w = pK_w - \frac{\sqrt{\mu}}{1+0{,}9\ \sqrt{\mu}}$$

Il vient alors :

$$\log\ [\overset{++}{Ca}] = -pK_w + \frac{0{,}5\sqrt{\mu}}{1+0{,}9\ \sqrt{\mu}} - \log 2 + pH$$

$$= -14{,}467 + pH + \frac{0{,}5\ \sqrt{\mu}}{1+0{,}9\ \sqrt{\mu}}$$

Ce qui se traduit par les résultats suivants :

pH	$\sqrt{\mu}\ .10^2$	$[\overset{++}{Ca}]$ mol/l $.10^5$ ou	$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l
11,5	5,5	115	46
12	9.8	378	151
12,25	12,9	693	277
12,5	19,8	1320	528
12,6	23,3	1700	680

La dissociation de la chaux est d'autant plus incomplète que le pH est plus élevé : la courbe de la conduc

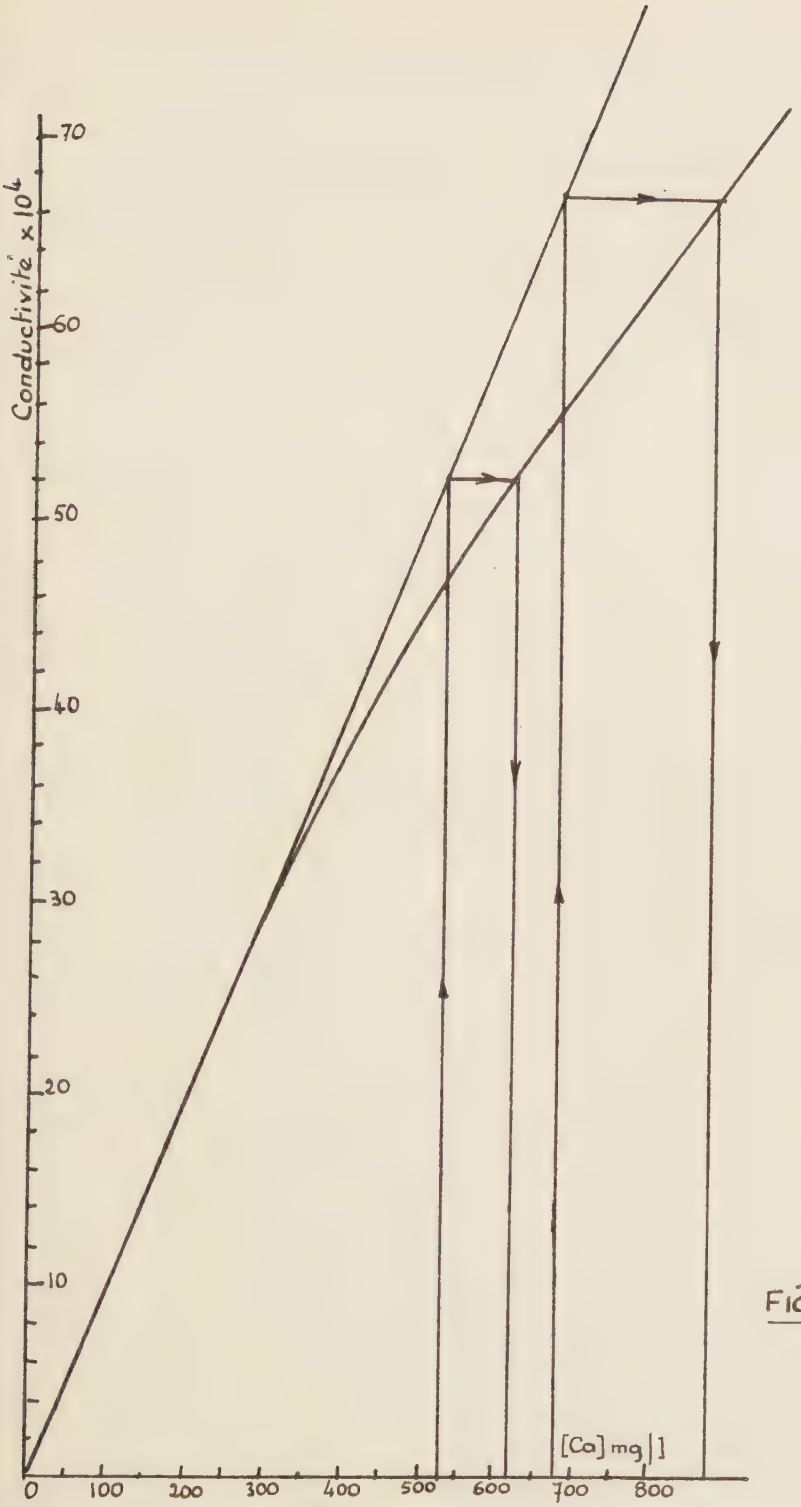


Fig. 53

tivité de la solution, en fonction de la concentration en calcium total, (fig. 53) , nous permet , en seconde approximation, d'aboutir aux résultats suivants :

pH	$[\overset{++}{Ca}]$ mg	[Ca] total mg
12,5	528	620
12,6	680	880

La figure 54 montre que la concordance entre la courbe $[\overset{++}{Ca}] = f(pH)$ calculée et les résultats expérimentaux est satisfaisante .

Pour les pH inférieurs à 6,75 et supérieurs à 11,75 , nous obtenons les branches de courbe presque verticales, ce qui nuit à la précision de la représentation graphique : la précision des calculs est, en même temps, dans ces régions la plus faible, car il est difficile de tenir compte exactement de la dissociation incomplète des produits en solution .

Ceci n'enlève rien à la valeur de la théorie . Le domaine de plus grande précision de la représentation correspond au domaine intéressant le traitement des eaux .

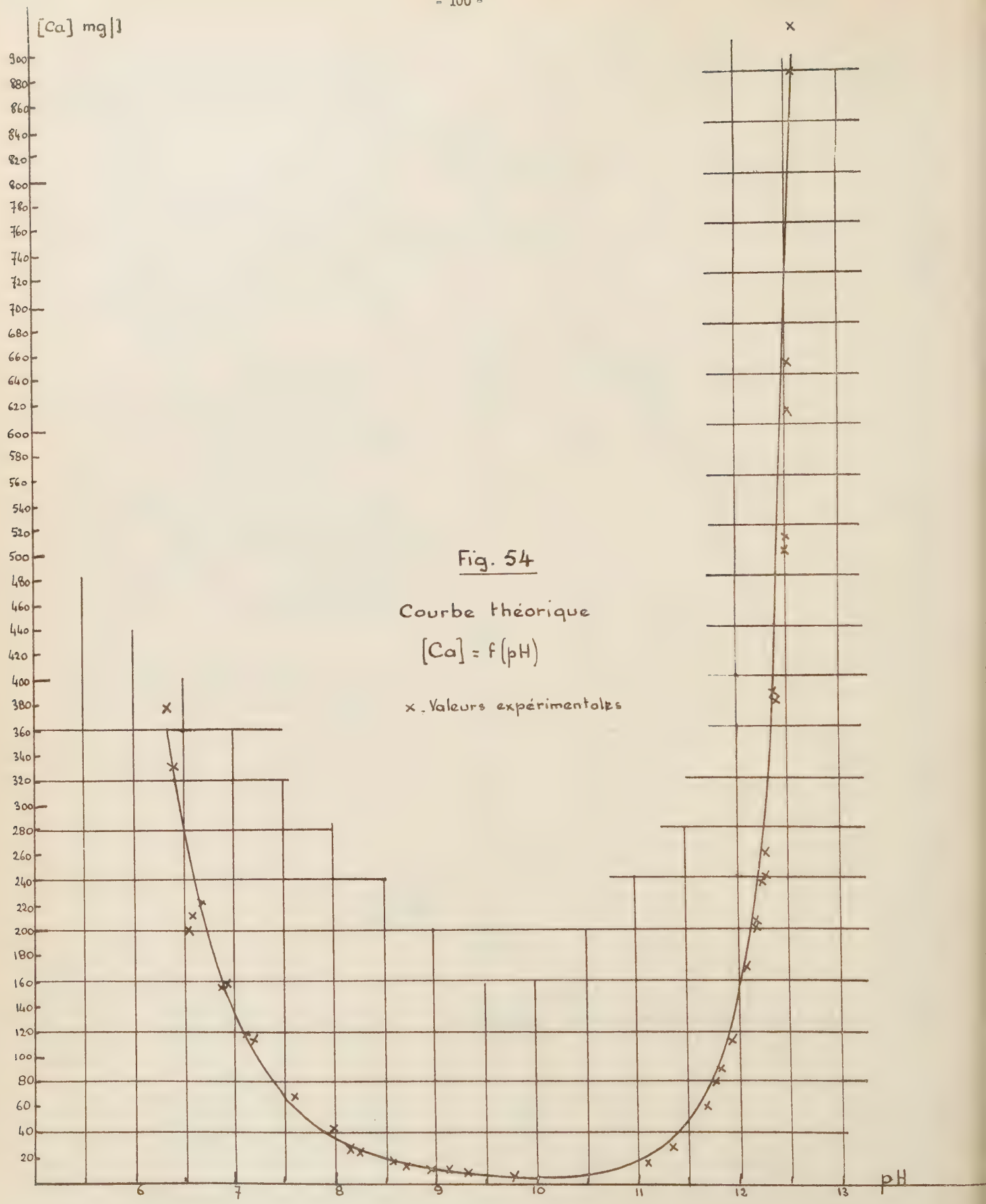


Fig. 54

Courbe théorique

$[Ca] = f(pH)$

× . Valeurs expérimentales

LIMITATION DU SYSTEME pour les pH ELEVES - SOLUBILITE DE LA CHAUX -

Soit une solution de chaux saturée, en présence d'un excès de phase solide chaux.

Le point représentatif D de cette solution (fig. 55) n'appartient pas à la courbe $[Ca] = f(pH)$, que nous venons d'étudier, puisqu'une équation du système supposait l'existence de la phase solide CO_3Ca.

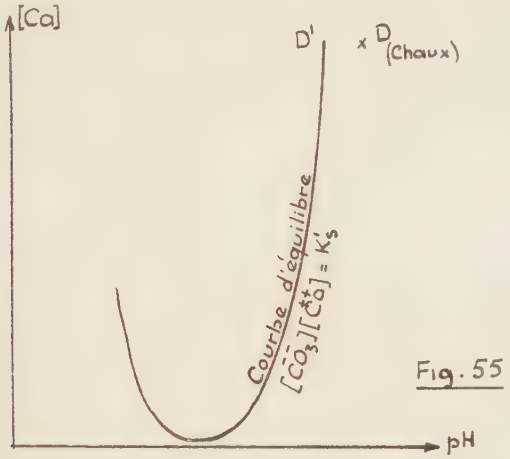


Fig. 55

Ajoutons à la solution de chaux une très faible quantité d'acide carbonique ; le pH va diminuer, puisque nous opérons une neutralisation, mais le carbonate de calcium ne précipitera que lorsque le produit $[CO_3^{--}]\,[Ca^{++}]$ aura atteint la valeur K'_s. (On se trouve à ce moment sur la courbe d'équilibre point D').

En pratique, il suffira, pour atteindre cette valeur, d'introduire une quantité infime d'acide carbonique, puisque $[Ca^{++}]$ est considérable.

Pendant le trajet DD', la concentration en ions calcium est déterminée par le produit de solubilité de la chaux.

La solution est alors régie par les équations

(1) $$[Ca^{++}]\,[OH^-]^2 = K'_{ch}$$

(K'_{ch} étant la constante apparente du produit de solubilité de la chaux)

(2) $$2\,[Ca^{++}] + [H^+] = 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [OH^-]$$ (équation de neutralité électrique du système)

Pour les pH élevés, nous pouvons négliger $[H^+]$ et $[CO_3H^-]$ devant les autres termes, et cette équation s'écrira plus simplement

(2') $$2\,[Ca^{++}] = [OH^-] + 2\,[CO_3^{--}]$$

Et enfin :

(3) $$[H^+]\,[OH^-] = K'_w$$

Les équations (1) et (3) suffisent d'ailleurs pour exprimer la relation $[Ca^{++}] = f([H^+])$ cherchée :

(4) $$[Ca^{++}] = \frac{K'_{ch}}{K'^2_w}\,[H^+]^2$$

On voit que la teneur en calcium de la solution de chaux doit augmenter au début de sa neutralisation par l'acide carbonique. C'est aussi la conclusion à laquelle aboutissaient Johnston et Williamson.

En fait, les points D et D' peuvent être considérés comme expérimentalement confondus.

Le point D est, en effet, caractérisé par les relations :

$$D \quad \begin{cases} [Ca^{++}]\,[OH^-]^2 = K'_{ch} \\ 2\,[Ca^{++}] = [OH^-] \\ [H^+]\,[OH^-] = K'_w \end{cases}$$

Des deuxième et troisième relations, on tire :

$$[Ca^{++}] = \frac{[OH^-]}{2} = \frac{K'_w}{2\,[H^+]}$$

Et l'on obtient, en portant cette valeur dans la première :

$$\frac{K'_w}{2\,[H^+]} = \frac{K'_{ch}}{K'^2_w}\,[H^+]^2$$

d'où : $$[H_D] = \sqrt[3]{\frac{K'^3_w}{2K'_{ch}}}$$

De même, pour la teneur en calcium, en portant la deuxième relation dans la première :

$$4\,[\overset{++}{Ca}]^3 = K'_{ch}$$

d'où les coordonnées du point D :

$$D \begin{cases} pK'_w + \frac{1}{3}\log 2 - \frac{1}{3}pK'_{ch} = pX \\ [\overset{++}{Ca}] = \sqrt[3]{\frac{K'_{ch}}{4}} = Y \end{cases}$$

en appelant X et Y les valeurs de $[\overset{+}{H}]$ et $[\overset{++}{Ca}]$ en D.

Le point D' est défini par :

$$[\overset{++}{Ca}]\,[\overset{-}{OH}]^2 = K'_{ch}$$
$$2\,[\overset{++}{Ca}] = [\overset{-}{OH}] + 2\,[\overset{-}{CO}_3]$$
$$[\overset{-}{CO}_3]\,[\overset{++}{Ca}] = K'_s$$
$$[\overset{-}{OH}]\,[\overset{+}{H}] = K'_w$$

En combinant ces équations, il vient :

$$\frac{2K'_{ch}}{K'^2_w}\,[\overset{+}{H}]^4 - K'_w\,[\overset{+}{H}] - 2\,\frac{K'_s}{K'_{ch}}\,K'^2_w = 0$$

d'où :

$$[\overset{+}{H}]^3 = \frac{K'^3_w}{2K'_{ch}} + \frac{K'_s\,K'^4_w}{K'^2_{ch}\,[\overset{+}{H}]}$$

Ou, en remplaçant $\frac{K'^3_w}{2K'_{ch}}$ par sa valeur, c'est-à-dire X^3 :

$$[\overset{+}{H}]^3 = X^3 + \frac{K'_s\,K'^4_w}{K'^2_{ch}\,[\overset{+}{H}]}$$

Une application numérique montre que le terme $\frac{K'_s\,K'^4_w}{K'_{ch}\,[\overset{+}{H}]}$ est très faible devant X^3.

En limitant le calcul au premier terme du développement, il vient :

$$[\overset{+}{H}] \neq X + \frac{K'_s\,K'^4_w}{3K'^2_{ch}X^2\,[\overset{+}{H}]} \neq X + \frac{K'_s\,K'^4_w}{3K'^2_{ch}\,X^3}$$

ou, en remplaçant X^3 par sa valeur :

$$[\overset{+}{H}] \neq X + \frac{2}{3}\,\frac{K'_s\,K'_w}{K'_{ch}}$$

De même, pour la concentration en ions calcium, nous trouvons

$$4\,[\overset{++}{Ca}]^4 - 8\,[\overset{++}{Ca}]^2\,K'_s - K'_{ch}\,[\overset{++}{Ca}] + 4\,K'^2_s = 0$$

ou, en négligeant le terme $4\,K'^2_s$, très faible devant les autres termes et en remplaçant K'_{ch} par $4\,Y^3$:

$$[\overset{++}{Ca}]^3 = Y^3\left[1 + \frac{2\,[\overset{++}{Ca}]\,K'_s}{Y^3}\right]$$

Soit en limitant encore le développement :

$$[\overset{++}{Ca}] \neq Y + \frac{2}{3}\ \frac{[\overset{++}{Ca}]\ K'_s}{Y^2} \neq Y + \frac{2}{3}\ \frac{K_s}{Y}$$

Les caractéristiques du point D sont donc :

$$D \begin{cases} [\overset{+}{H}] = X + \frac{2}{3}\ \frac{K'_s\ K'_w}{K'_{ch}} \\ [\overset{++}{Ca}] = Y + \frac{2}{3}\ \frac{K_s}{Y} \end{cases}$$

Nous avons mesuré la solubilité de la chaux en mettant de la chaux pure dans de l'eau pure (point D).

A 15° C, les résultats obtenus ont été les suivants :

pH	[Ca] mg/l
12,5	910
12.5	840
12,5	930
12.5	930
12,5	910
12,45	840

Nous savons déjà que les dosages effectués au polarographe ne sont pas précis, car les solutions de chaux contiennent beaucoup trop de calcium et doivent être fortement diluées avant dosage, ce qui oblige à effectuer des prélèvements de 0,5 à 0,8 cc. seulement.

Les dosages classiques, au permanganate, ont donné des résultats concordants :

[Ca] mg/l	dosage
975	au MnO_4K
900	polarographe
925	au MnO_4K
975	«

Voici comment, varie à 17° C, la solubilité en fonction du temps de contact :

temps	pH	[Ca] mg/l	dosage
2 jours	12,65	840 - 850	polarographe
4 «	12,6	860-870	«
6 «	12,6	947	au MnO_4K
8 «	12.6	910 - 890	polarographe
11 «	12.65	1000	«

La méthode polarographique nous a donné des valeurs de [Ca] total légèrement plus faibles que le dosage au permanganate, aussi avons-nous fait des contrôles par pesée, en précipitant le calcium sous forme d'oxalate.

Nous avons trouvé, à 20°, des chiffres compris entre 840 et 930 mg/l suivant les temps de contact.

La littérature nous fournit, pour la solubilité de la chaux, de nombreux chiffres, dont nous ne reproduirons que quelques uns.

Solubilité de la chaux en [Ca] mg/l	Température	Référence
840 environ	16°	Johnston-Williamson *(28)*
867	20°	Polyachenko *(82)*
856	25°	Pourbaix *(127)*

Calculons le produit de solubilité de la chaux à 20° , en supposant une teneur en calcium de 915 mg/l , chiffre qui représente la moyenne de nos résultats .

On a :

$$(\overset{++}{Ca})\,(\bar{OH})^2 = [\overset{++}{Ca}]\,[\bar{OH}]^2 \cdot f_{Ca} \cdot f_{OH}^2$$

ou :

$$K_{ch} = K'_{ch} \cdot f_{Ca} \cdot f_{OH}^2$$

$$pK'_{ch} = pK_{ch} + \log f_{Ca} + 2 \log f_{OH}$$

En admettant :

$$\log f_{Ca} = - \frac{0,5 \cdot 4\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}} \quad \text{et} \quad \log f_{OH} = - \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}}$$

Il vient :

$$pK'_{ch} = pK_{ch} - \frac{3\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}}$$

Si la concentration du calcium total est de 915 mg/l , la concentration des ions calcium est plus faible et la mesure de la conductivité peut en donner le chiffre .

En se reportant à la figure 53, on trouve que :

$$[Ca] = 915 \text{ mg/l}$$

$$[\overset{++}{Ca}] \neq 690 \text{ mg/l} \quad \text{soit } 1725 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l .}$$

En tenant compte de la concentration ionique dans le calcul, on a :

$$\sqrt{\mu} \neq 22 \cdot 10^{-2}$$

Nous avons vu que :

$$K'_{ch} = 4\,[\overset{++}{Ca}]^3$$

soit :

$$K'_{ch} = 4\,(1,725 \cdot 10^{-2})^3 = 2,04 \cdot 10^{-5}$$

$$pK'_{ch} = 4,69$$

$$pK_{ch} = 4,69 + \frac{3 \cdot 22 \cdot 10^{-2}}{1+0,9 \cdot 22 \cdot 10^{-2}} = 5,24$$

d'où

$$\boxed{K_{ch} \neq 0,58 \cdot 10^{-5}}$$

Calculons le pH du point D , à l'aide de :

$$pK'_w = 13,984$$

$$pK'_{ch} = 4,69$$

$$pX = 13,984 + 0,1 - 1,56 \simeq 12,52$$

Ou, en tenant compte de l'activité des ions $[\overset{+}{H}]$:

$$pH_D = pX + \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1+0,9\sqrt{\mu}} = 12,52 + 0,09 = 12,61$$

Soit pH $\neq$ 12,6

Nous retrouvons exactement la valeur expérimentale .

Au point D' :

$$[\overset{+}{H}] = X + \frac{2}{3} \frac{K'_s K'_w}{K'_{ch}}$$

Mais l'ordre de grandeur de X est 10^{-13} , tandis que l'ordre de grandeur de $\frac{K'_s K'_w}{K'_{ch}}$ est 10^{-17}

Aucune différence ne peut donc être décelée entre le pH au point D et le pH au point D' .

Pour la teneur en calcium , la différence n'est pas plus décelable .

En effet, au point D' :

$$[\overset{++}{Ca}] = Y + \frac{2}{3} \frac{K'_s}{Y}$$

$$= 1{,}65 . 10^{-2} + \frac{2}{3} . \frac{1{,}78 . 10^{-8}}{1{,}65 . 10^{-2}}$$

÷

÷ ÷

÷

RESUME : *Eléments constitutifs du système .*

Nous avons insisté sur la variation de $[Ca]$ total, en fonction du pH, mais il existe d'autres éléments en solution : le calcium, lui-même, comprend, non seulement des ions $\overset{++}{Ca}$, mais aussi le calcium des molécules $Ca(OH)_2$ et $(CO_3H)_2Ca$.

Nous porterons sur la figure 55, en fonction du pH :

1°) la concentration en ions $\overset{++}{Ca}$:

$[\overset{++}{Ca}] = f(pH)$ a été précédemment calculé . Nous supposons toujours CO_3Ca entièrement dissocié, à cause de la très faible concentration de $[\overset{--}{CO_3}]$. On obtient une courbe de forme parabolique , passant par un minimum pour pH = 10,2

2°) la concentration des molécules $Ca(OH)_2$

La chaux, non dissociée, n'apparait qu'aux pH élevés . Sa présence influe sur la courbe de conductivité . Sa concentration est la différence entre le calcium total mesuré et la concentration des ions $\overset{++}{Ca}$, calculée.

3°) la concentration des ions $\overset{--}{CO_3}$

C'est l'inverse de celle des ions $\overset{++}{Ca}$. Elle passe par un maximum pour pH = 10,2 . Cependant, elle est toujours si faible que, sur la figure, nous avons dû la représenter à l'échelle 100 .

Nous avons cherché à la mettre en évidence, même aux pH les plus élevés .

Comme il fallait disposer d'une methode très sensible, nous avons opéré avec un « traceur » radioactif qui n'était autre que le carbone 14 . Nous avons ajouté de faibles quantités d'acide carbonique « marqué » , c'est-à-dire fabriqué à partir de C_{14}, à des solutions de chaux . Après obtention de l'équilibre, nous avons séparé les phases solide et liquide par ultra-centrifugation , puis procédé aux opérations de « comptage » . En évaporant simplement les solutions dans une coupelle, nous n'obtenions qu'une couche de chaux et $\overset{--}{CO_3}Ca$, irrégulière . Nous avons donc opéré de la façon suivante : nous avons précipité les ions $\overset{--}{CO_3}$ actifs de la solution en y ajoutant 1 cc de solution de Cl_2Ba normale , le carbonate de baryum étant beaucoup moins soluble que CO_3Ca . Pour obtenir un précipité appréciable, nous ajoutions aussi des ions $\overset{--}{CO_3}$, non actifs, par addition d'un cc d'une solution de CO_3K_2 normale . Ce précipité était lavé, séché et « compté » sur le filtre .

Nos résultats ont vérifié la théorie : en ajoutant un peu d'acide carbonique marqué à une solution contenant de la chaux en excès, on peut déceler une « activité » de la solution ; mais presque tout le carbonate se retrouve dans la phase solide chaux .

Ainsi, par exemple, au cours d'une de nos expériences, nous avons obtenu :

51 coups/ min. avec la solution
1000 « « la phase solide

Le « mouvement propre » du compteur était de 16 coups/ min.

S'il n'y a pas de chaux en excès, l'activité de la solution augmente en même temps que la quantité d'acide ajoutée .

4°) la concentration des ions $\overset{-}{CO_3}H$

Pour les pH faibles , $[\overset{-}{CO_3}H]$ est sensiblement égal à 2 $[\overset{++}{Ca}]$. Lorsque les autres ions ne peuvent être négligés , il est facile de se reporter à l'équation de neutralité électrique :

$$[\overset{-}{CO_3}H] = 2[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] - 2[\overset{--}{CO_3}] - [\overset{-}{OH}]$$

5°) la concentration des molécules $(CO_3H)_2Ca$.

Lorsque la concentration des ions $\overset{-}{CO_3}H$ devient assez importante, c'est-à-dire aux pH faibles, les molécules $(CO_3H)_2Ca$, non dissociées, ne peuvent être négligées dans les calculs .

6°) la concentration de l'acide carbonique non dissocié , sous forme de molécules CO_3H_2 et CO_2 , appelé « CO_2 libre à l'équilibre » ou « CO_2 d'équilibre » .

Le CO_2 d'équilibre a joué, autrefois, avec Tillmans, un grand rôle dans l'étude de l'agressivité

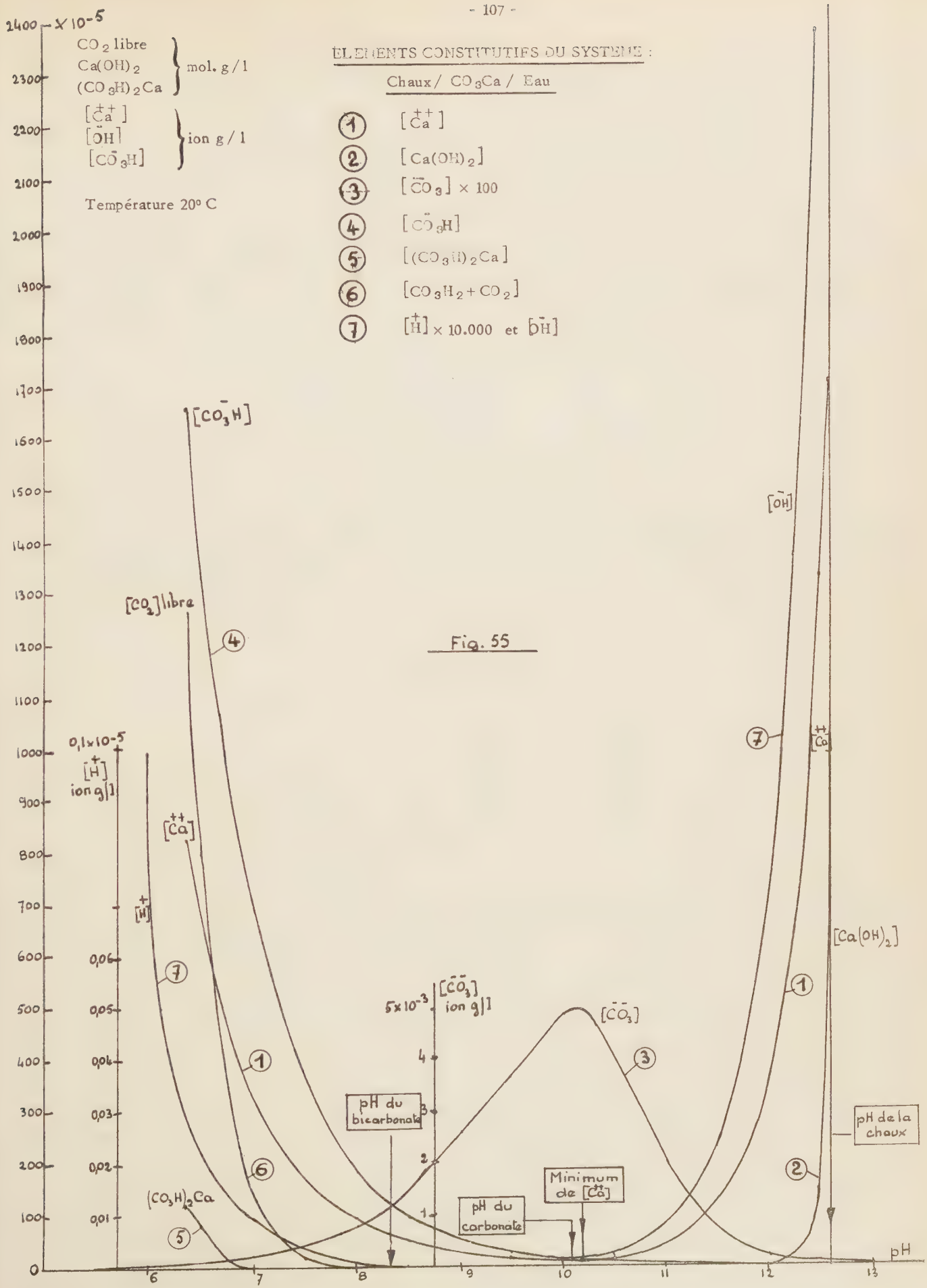

X 10-5
CO2 libre
Ca(OH)2
(CO3H)2Ca
mol. g/l
[Ca++]
[OH-]
[CO3H-]
ion g/l
Température 20° C
ELEMENTS CONSTITUTIFS DU SYSTEME :
Chaux / CO3Ca / Eau
1 [Ca++]
2 [Ca(OH)2]
3 [CO3--] x 100
4 [CO3H-]
5 [(CO3H)2Ca]
6 [CO3H2 + CO2]
7 [H+] x 10.000 et [OH-]
[CO3H-]
[CO2] libre
[Ca++]
[H+]
0,1x10-5
[H+] ion g/l
[CO3--] ion g/l
5x10-3
[CO3--]
[OH-]
[Ca++]
[Ca(OH)2]
(CO3H)2Ca
pH du bicarbonate
pH du carbonate
Minimum de [CO3--]
pH de la chaux
pH

Fig. 55

des eaux. Il est visible sur la fig. 55 que, pour des pH supérieurs à 8, il tend vers des valeurs si faibles qu'il ne pourra être utilisé .

On calcule facilement , à l'aide de la formule :

$$(CO_3H_2 + CO_2) = \frac{[C\bar{O}_3H]\,[\overset{+}{H}]}{K'_1}$$

les valeurs du tableau suivant :

pH	$\sqrt{\mu} \cdot 10^2$	$K'_1 \cdot 10^7$	CO_2 libre mol/l.	CO_2 libre mg/l,
9	2,45	4,37	0,09	0,04
8,5	3,46	4,5	0,55	0,24
8	5,34	4,65	4,10	1,8
7,5	7,35	4.9	23	10
7	10	5,15	146	64,2
6,5	15,1	5,62	855	376
6,35	16,5	5,8	1270	559

7°) les concentrations des ions $[\overset{+}{H}]$ et $[\bar{OH}]$

Le nombre des ions $\overset{+}{H}$ est toujours si faible que nous avons utilisé une échelle 10.000 fois plus grande que pour représenter les autres concentrations .

La connaissance du pH permet donc de définir complètement une solution, en équilibre avec CO_3Ca.

÷
÷ ÷
÷

COMPARAISON AVEC LES RESULTATS FOURNIS PAR LA LITTERATURE -

Les résultats trouvés avant les nôtres sont souvent exprimés en fonction du CO_2 semi-combiné et du CO_2 libre . Pour pouvoir effectuer une comparaison, il faudra les transformer dans notre système d'axes [Ca] et pH . Il suffit d'utiliser, à cet effet, la formule :

$$\frac{[H^+]\ [CO_3H^-]}{CO_2 \text{ libre}} = K'_1$$

soit : $pH = pK'_1 - 0{,}056 + \log [CO_3H^-]$ (exp. en CO_3Ca mg/l) $- \log [CO_2$ mg/l$]$

(Nous confondons «activité» et «concentration» des ions H^+ pour ne pas trop compliquer la formule) .
Ainsi, avons-nous calculé les valeurs suivantes d'après les travaux de Schlösing *(1)*

[Ca] en Ca mg/l	[Ca] en CO_3Ca	pH
91	228	7,35
197	493	6,6
265	662	6,4
312	780	6,2
385	964	6,05
436	1090	6

Les résultats obtenus par Treadwell et Reuter *(5)* , pour les fortes teneurs en bicarbonate et une température de 16° ont déjà été donnés. Ils s écartent d autant plus de nos résultats que la teneur en calcium diminue . Les chiffres de ces auteurs ont d'ailleurs toujours été tenus pour faux .

Les mesures de Mayer et Kleiner *(13)* se traduisent par :

[Ca] en Ca mg/l	[Ca] en CO_3Ca	pH
183	333	6,92
163	407	6,83
138	346	6,8
160	400	6,74
197	494	6,69
226	565	6,62

Les résultats de Tillmans coïncident avec les nôtres, entre pH 7 et 8 , et s'en éloignent assez peu dans les autres domaines, ainsi que le montre la figure 56 .

Sur celle-ci, nous avons indiqué également les travaux de Johnston et Williamson *(28)*. Ces auteurs donnent très peu de résultats entre pH 11 et 12,7 . Si l'on tient compte de la différence de température, ils peuvent être considérés comme satisfaisants . Leur étude est limitée aux pH supérieurs à 8,5 .

Frear et Johnston *(56)* ont bien donné des solubilités pour des pressions de CO_2 assez élevées, mais leurs éléments ne permettent pas de calculer le pH . De l'abaque de Franquin et Marécaux, on peut déduire le tableau suivant, valable à 25°

pH	[Ca] mg/l (en CO_3Ca)
6,8	430
6,9	375
7	325
7,15	250
7,4	180
8,35	57

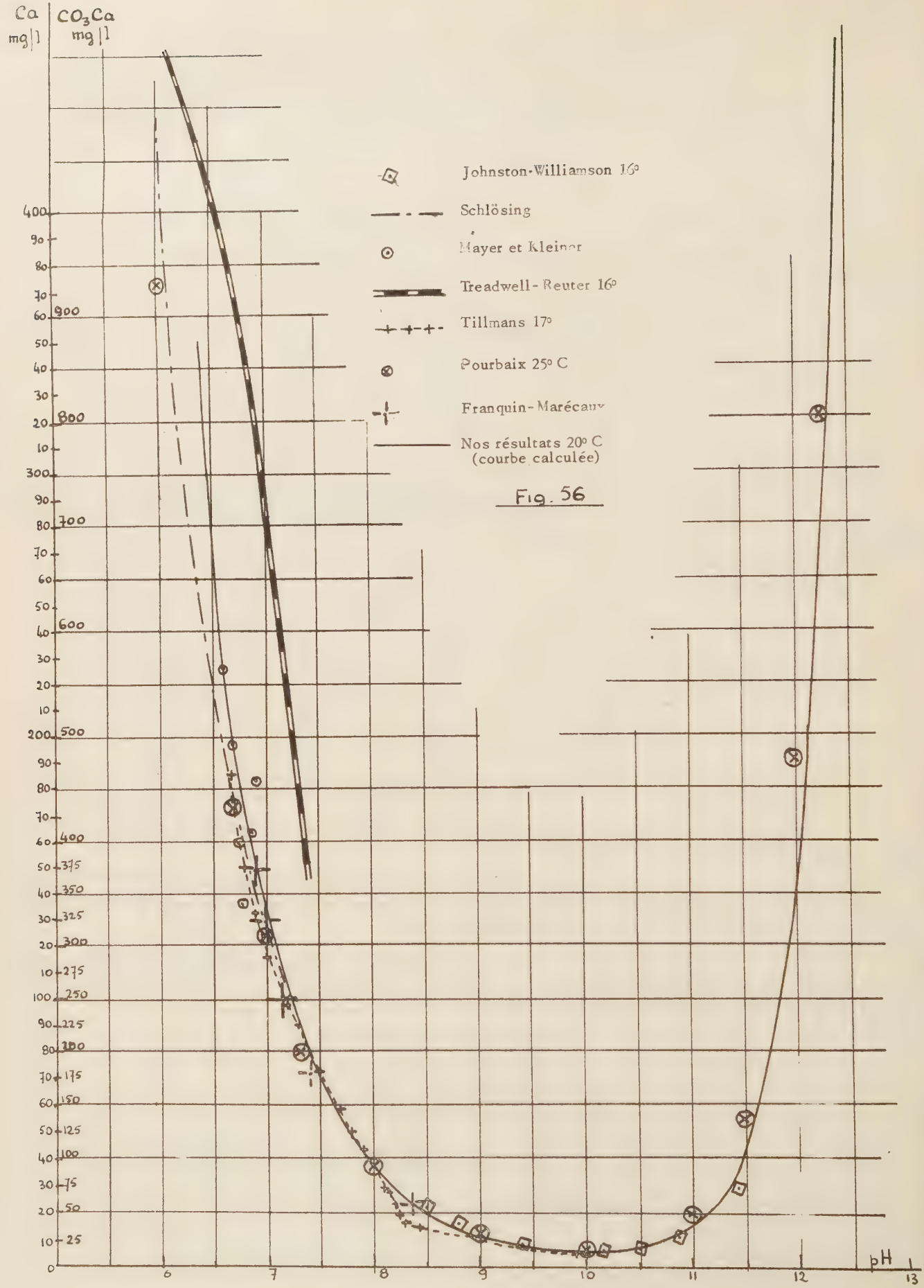

Ca mg/l
CO3Ca mg/l
Johnston-Williamson 16°
Schlösing
Mayer et Kleiner
Treadwell-Reuter 16°
Tillmans 17°
Pourbaix 25° C
Franquin-Marécaux
Nos résultats 20° C (courbe calculée)
pH

Fig. 56

Il n'est pas donné de résultats pour les pH inférieurs à 6,8 et pour les faibles teneurs en calcium, la lecture des pH d'équilibre est impossible . Enfin, le graphique de Pourbaix permet d'obtenir à 25°

pH	[Ca] (en mg de CO_3Ca/l)
6	930
6,67	430
7	310
7,34	200
8	91
9	32
10	16
11	50
11,5	135
12	410
12,25	800

CONCLUSION :

Les différentes théories du système chaux-acide carbonique utilisent des constantes et des corrections particulières ; elles conduisent à des courbes d'équilibre sensiblement concordantes , ce qui n'était pas évident . Par contre, elles ont donné, en pratique, des résultats décevants, soit qu'elles ne mettaient pas en relief les phénomènes d'agressivité, soit qu'elles ne traitaient pas le problème de la présence des ions étrangers, problèmes que nous allons maintenant examiner.

÷
÷ ÷
÷

Vème Partie

TRAITEMENT DES EAUX

AGRESSIVITE

INFLUENCE DES IONS ETRANGERS

III - PRINCIPE DE L'APPLICATION DE LA THEORIE AUX PROBLEMES DE TRAITEMENT DES EAUX .

Nous n'envisageons, pour l'instant encore, que des eaux idéales ne contenant pas d ions étrangers au système chaux-acide carbonique .

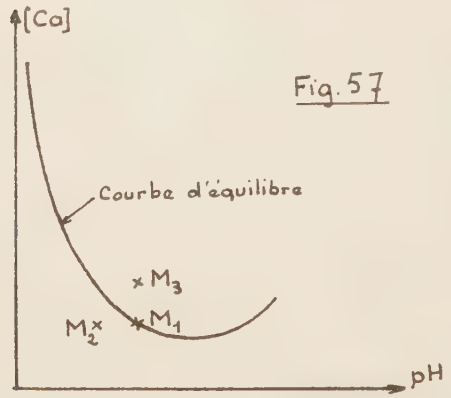


Fig. 57

Reprenons notre courbe d'équilibre $[Ca] = f(pH)$. Les seuls éléments [Ca] et pH suffisent pour étudier une eau. Si le point représentatif est sur la courbe d'équilibre, comme M_1, de la figure 57, et s'il ya un excès de CO_3Ca, les déplacements de ce point ne peuvent se faire sur la courbe d'équilibre que par addition de chaux ou d'acide carbonique .

Au contraire, si l'eau est représentée par M_2, elle contient moins d'ions $\overset{++}{Ca}$ qu'une eau à l'équilibre et, par suite, elle sera agressive pour CO_3Ca .

Une eau représentée par M_3 contient trop d'ions $\overset{++}{Ca}$: elle est incrustante .

EAUX NON EN EQUILIBRE

Courbes d'évolution au contact de CO_3Ca :

Etudions tout d'abord la courbe de dissolution de CO_3Ca dans l'eau pure . A chaque instant, la concentration en ions $\overset{++}{Ca}$ est égale à la concentration du CO_2 total, libre ou combiné :

$$(1) \qquad [\overset{-}{CO_3}] + [CO_3\overset{-}{H}] + [CO_3H_2] = [\overset{++}{Ca}] = y$$

L'équation de neutralité électrique doit toujours être vérifiée :

$$(2) \qquad [\overset{-}{OH}] + 2[\overset{--}{CO_3}] + [CO_3\overset{-}{H}] = [\overset{+}{H}] + 2[\overset{++}{Ca}]$$

Nous supposerons, de plus, l'acide carbonique normalement dissocié :

$$(3) \qquad \frac{[CO_3\overset{-}{H}]\,[\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K_1' \qquad\qquad \frac{[\overset{--}{CO_3}]\,[\overset{+}{H}]}{[CO_3\overset{-}{H}]} = K_2' \qquad (4)$$

La relation (1) devient, si l'on y porte (3) et (4) :

$$K_2' \frac{[CO_3\overset{-}{H}]}{[\overset{+}{H}]} + [CO_3\overset{-}{H}] + [\overset{--}{CO_3}H] \frac{[\overset{+}{H}]}{K_1'} = y$$

ou

$$[\overset{--}{CO_3}H] \left[\frac{K_2' K_1' + [\overset{+}{H}] K_1' + [\overset{+}{H}]^2}{[\overset{+}{H}] K_1'} \right] = y$$

D'où (5)

$$[CO_3\overset{-}{H}] = y \frac{[\overset{+}{H}] K_1'}{K_2 K_1' + [\overset{+}{H}] K_1' + [\overset{+}{H}]^2}$$

La relation (2) s'écrit aussi :

$$\frac{K_w'}{[\overset{+}{H}]} + 2K_2' \frac{[\overset{--}{CO_3}H]}{[\overset{+}{H}]} + [\overset{--}{CO_3}H] = [\overset{+}{H}] + 2y$$

En y remplaçant $[CO_3\bar{H}]$ par sa valeur (5), il vient :

$$y\left[\frac{2K'_2K'_1 + [\overset{+}{H}]K'_1 - 2K'_2K'_1 - 2[\overset{+}{H}]K'_1 - 2[\overset{+}{H}]^2}{K'_2K'_1 + [\overset{+}{H}]K'_1 + [\overset{+}{H}]^2}\right] = [\overset{+}{H}] - \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]}$$

D'où l'équation de la courbe de dissolution de CO_3Ca dans l'eau pure :

$$y = \left(\frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]} - [\overset{+}{H}]\right)\left[\frac{K'_2K'_1 + [\overset{+}{H}]K'_1 + [\overset{+}{H}]^2}{2[\overset{+}{H}]^2 + [\overset{+}{H}]K'_1}\right] \neq \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]^2}(K'_2 + [\overset{+}{H}])$$

Le cadcul donne les résultats suivants :

pH	$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l
10,5	22
10,25	9
10	4
9,5	1

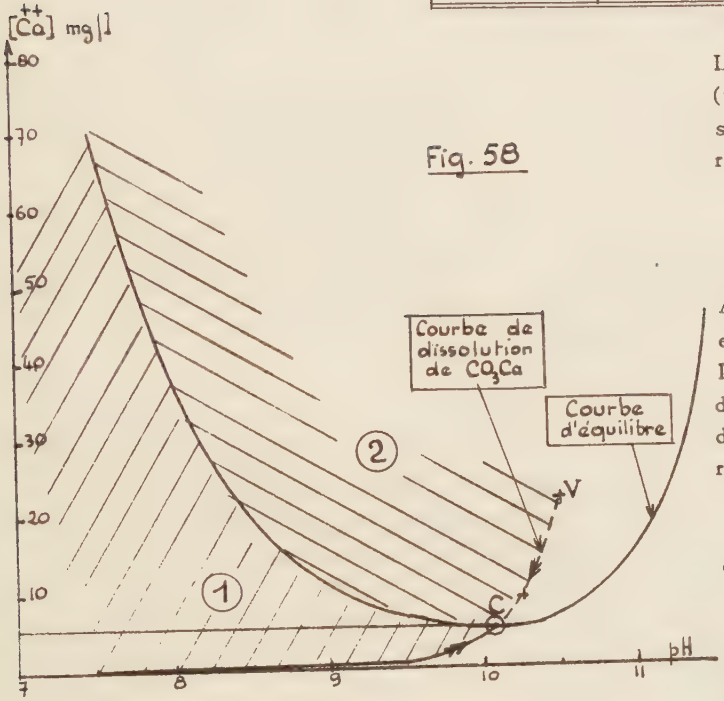


Fig. 58

La courbe obtenue coupe la courbe d'équilibre en C (fig. 58), point représentatif d'une solution de CO_3Ca saturée. Nous retrouvons bien en ce point les caractéristiques déjà déterminées :

pH = 10,08

$[\overset{++}{Ca}]$ = 5,45 mg/l ou 13,6 mg/l en CO_3Ca

Au dessus de C, les solutions de carbonate, si elles existent, sont sursaturées.

Les domaines d'agressivité, ou, au contraire, de dépôt de carbonate (limités par les courbes d'équilibre et de dissolution de CO_3Ca dans l'eau pure) sont désignés respectivement par (1) et (2) sur la figure 58.

Etudions maintenant les courbes d'évolution d'une eau quelconque au contact de CO_3Ca.

Soit un point M (y,pH), représentatif d'une eau quelconque, situé cependant au-dessus de la courbe de dissolution dans l'eau pure.

Si l'on met cette eau au contact de CO_3Ca solide, elle va dissoudre ou déposer du carbonate, et son point figuratif viendra en M^* (y^*, pH^*), sur la courbe d'équilibre, ce qui se traduira par :

$$(1) \qquad y - y^* = ([CO_3H_2] + [CO_3\bar{H}] + [\bar{\bar{C}O_3}]) - ([CO_3H_2^*] + [CO_3\bar{H}^*] + [\bar{\bar{C}O_3}^*])$$

Cherchons la courbe y = f(H) représentative du déplacement MM^*.

Nous supposerons encore l'acide carbonique normalement dissocié :

$$(2) \qquad \frac{[CO_3\bar{H}][\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K'_1 \qquad (3) \qquad \frac{[\bar{\bar{C}O_3}][\overset{+}{H}]}{[CO_3\bar{H}]} = K'_2$$

Enfin, nous tiendrons compte de la neutralité électrique :

$$(4) \qquad 2[\bar{\bar{C}O_3}] + [CO_3\bar{H}] + [\bar{O}H] = 2y + [\overset{+}{H}]$$

Pour simplifier les calculs, nous négligerons $[\overset{+}{H}]$ et $[\bar{O}H]$ devant les autres termes dans l'expression (4), ce qui est tout à fait légitime, puisque nous restons dans un domaine de pH compris entre 6 et 9,5.

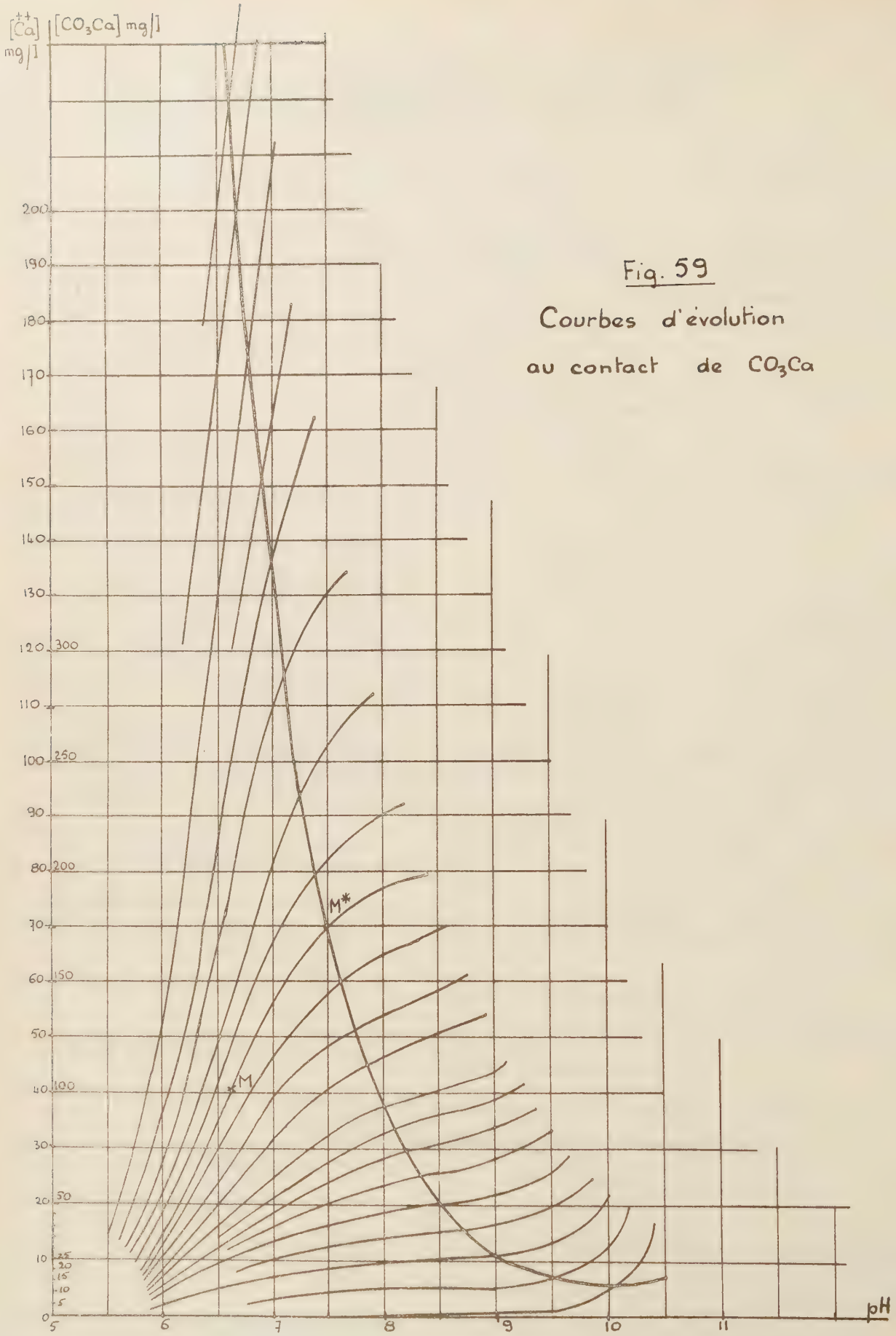


Fig. 59

Courbes d'évolution

au contact de CO_3Ca

Nous écrirons alors :

$$(4') \qquad 2y = 2\,[\overline{CO}_3] + [\overline{CO}_3H]$$

En reportant cette expression dans l'équation (1), il vient :

$$2\,[\overline{CO}_3] + [\overline{CO}_3H] - 2\,[\overline{CO}_3^*] - [\overline{CO}_3H^*] = 2\,[CO_3H_2] + 2\,[\overline{CO}_3H] + 2\,[\overline{CO}_3] - (2[CO_3H_2^*] + 2\,[\overline{CO}_3H^*] + 2\,[\overline{CO}_3^*])$$

soit : $$2\,[CO_3H_2] + [\overline{CO}_3H] = 2\,[CO_3H_2^*] + [\overline{CO}_3H^*]$$

ou encore : $$[\overline{CO}_3H]\left[\frac{2\,[\overset{+}{H}]}{K'_1} + 1\right] = [\overline{CO}_3H^*]\left[\frac{2\,[\overset{+}{H}^*]}{K'^*_1} + 1\right]$$

On peut encore tirer de l'expression (4'), en s'aidant de (3)

$$2y = [\overline{CO}_3H]\left[\frac{2K'_2 + [\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{H}]}\right] \quad \text{ou} \quad [\overline{CO}_3H] = \frac{2y\,[\overset{+}{H}]}{2K'_2 + [\overset{+}{H}]}$$

On a ainsi :

$$\frac{2y\,[\overset{+}{H}]}{2K'_2 + [\overset{+}{H}]}\left[\frac{2\,[\overset{+}{H}] + K'_1}{K'_1}\right] = \frac{2y^*[\overset{+}{H}^*]}{2K'^*_2 + [\overset{+}{H}^*]}\left[\frac{2\,[\overset{+}{H}^*] + K'^*_1}{K'^*_1}\right]$$

Soit :

$$(5) \qquad y = A\,\frac{[2K'_2 + [\overset{+}{H}]]\,K'_1}{[\overset{+}{H}][2\,[\overset{+}{H}] + K'_1]} \qquad \text{avec} \qquad A = y^*\,\frac{[\overset{+}{H}^*]}{K'^*_1}\,\frac{2\,[\overset{+}{H}^*] + K'^*_1}{2K'^*_2 + [\overset{+}{H}^*]}$$

Tracé des courbes d'évolution :

On choisit un point M^* de la courbe d'équilibre et on trace la courbe qui passe par ce point. Le calcul de la constante A ne présente pas de difficultés : on y porte les valeurs de y^*, H^*, K'^*_1, K'^*_2 correspondant à M^*.

Ensuite, on calcule y pour différentes valeurs de $[\overset{+}{H}]$, en tenant compte de la force ionique pour la détermination de K'_1 et K'_2. Cecalcul se fait par approximations successives.

On obtient alors les courbes dela figure 59.

Nous n'avonsfait figurer que quelques courbes mais l'interpolation est facile.

Nous pouvons maintenant expliquer certains phénomènes, demeurés jusqu'à présent assez mystérieux.

Entre pH 8,5 et 9,5, les courbes d'évolution sont presque horizontales, et l'équilibre est très long à obtenir dans ce domaine. De grandes variations de pH peuvent se produire, sans qu'il y ait de changement appréciable de dureté : il en résulte de grossesdifficultés d'obtention du pH d'équilibre.

Le phénomène de sursaturation que nous avons rencontré au cours de la neutralisation de l'acide carbonique par la chaux s'explique de la même façon.

Si l'on prend pour mesure de l'agressivité d'une eau, la quantité de carbonate qu'elle est susceptible de dissoudre, la lecture en est immédiate ; elle est représentée par mm' (fig.60).

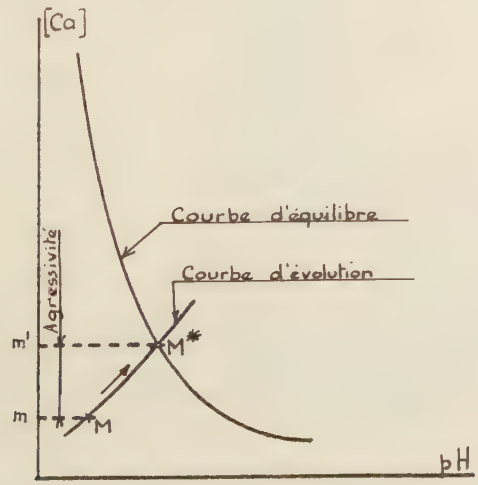


Fig. 60

Mesure de l'agressivité

Mais nous avons encore simplifié la lecture, en reportant, pour différentes valeurs du pH (fig. 61), l'agressivité, en fonction de la dureté initiale de l'eau : nous obtenons des « courbes d'agressivité iso-pH » . Ainsi, par exemple, une eau, dont la dureté est de 20° français, et le pH de 7, a une agressivité de 3,2° fr, (point M ; fig. 61).

Au-dessous de l'axe des abscisses, l'eau est incrustante.

Pour un pH supérieur à 8, l'eau est d'autant plus agressive qu'elle est plus douce, mais cette agressivité reste très faible. La saturation s'obtient pour des duretés relativement peu élevées: c'est le principe de l'adoucissement à la chaux.

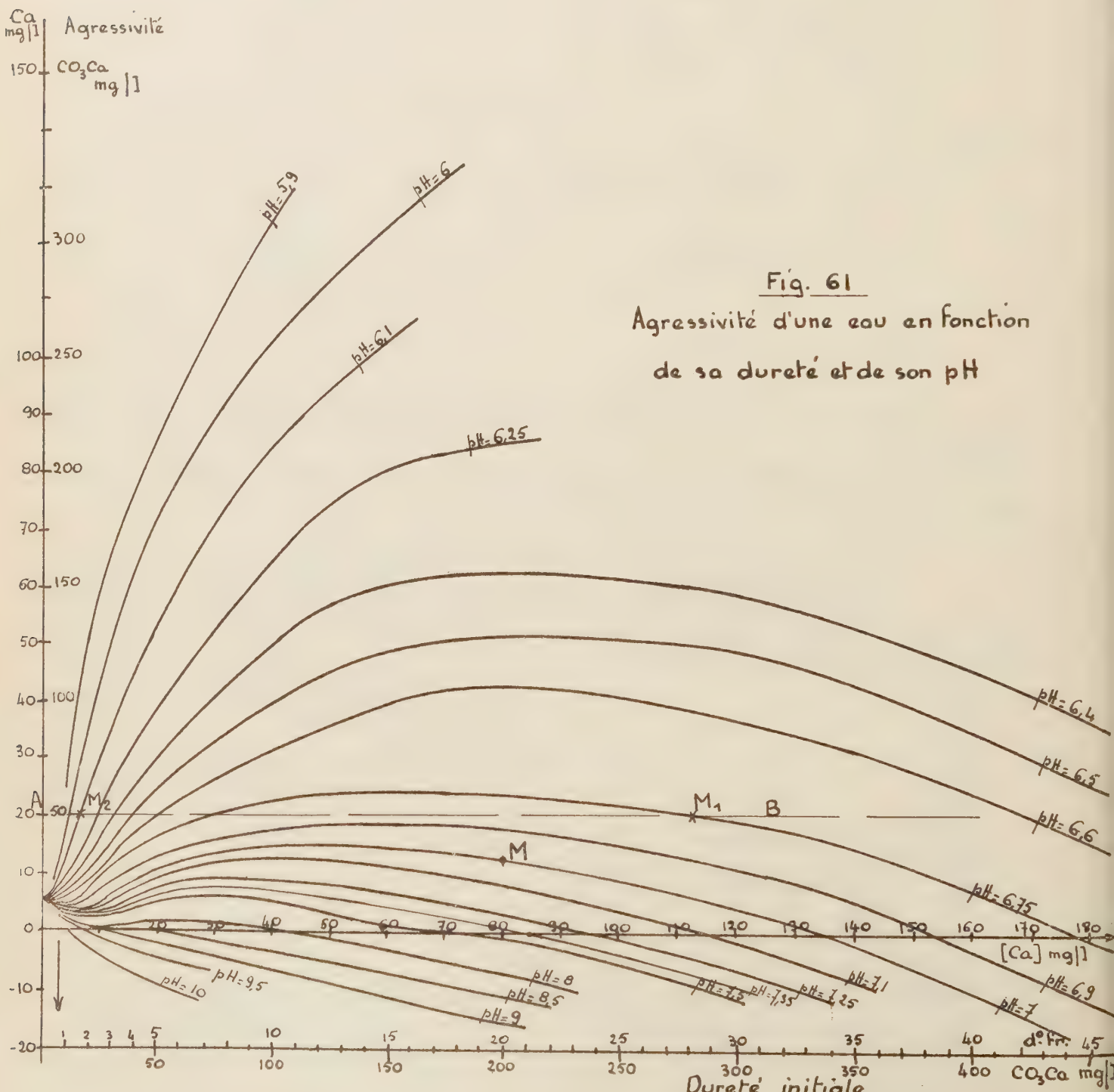


Fig. 61

Agressivité d'une eau en fonction de sa dureté et de son pH

Examinons maintenant les courbes obtenues pour un pH compris entre 6,6 et 7,5 ; il existe pour chaque pH :

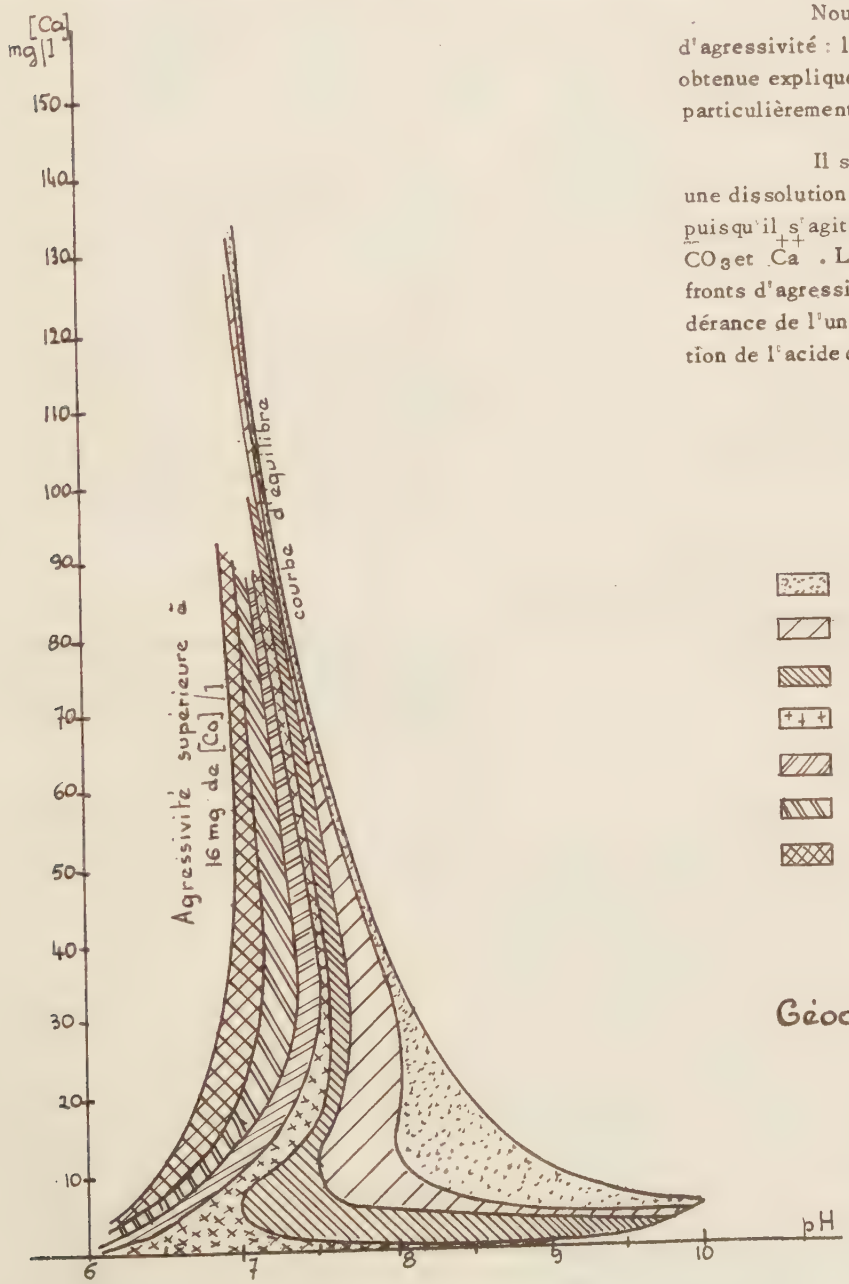
1°) une eau douce correspondant à un minimum d'agressivité, par exemple 2,5° pour pH = 7,5 et 0,5° pour pH = 6,6.

2°) une eau moyennement dure correspondant, au contraire, à un maximum.

3°) enfin, l'équilibre n'a lieu que pour une dureté élevée .

Les eaux de pH faible apparaîtront toujours agressives, du moins pour des minéralisations usuelles .

Si, maintenant, on trace une horizontale AB (fig. 61) , on voit qu'une eau fortement minéralisée, de pH 6,75, TH 28.5 par exemple (point M_1) peut être aussi agressive qu'une eau de pH beaucoup plus faible, et peu minéralisée (point M_2), pH 6,1 . TH 8,6 . Ce phénomène, constaté expérimentalement par les spécialistes du traitement des eaux, semblait, à première vue, paradoxal. Notre théorie le justifie aisément .



Nous avons limité, fig. 62, différentes zones d'agressivité : la forme absolument inattendue de la « carte » obtenue explique les difficultés rencontrées jusqu'alors, particulièrement pour les eaux douces .

Il semble qu'il n'y ait pas lieu de distinguer une dissolution «physique» ou « chimique» du CO_3Ca, puisqu'il s'agit toujours du passage en solution des ions CO_3 et Ca^{++} . La figure 62 met toutefois en évidence deux fronts d'agressivité; cette disposition est due à la prépondérance de l'une ou l'autre des constantes de dissociation de l'acide carbonique, selon la région envisagée .

Agressivité		
	en $[Ca^{++}]$ mg/l	en CO_3Ca mg/l
	0 à 1	0 à 2,5
	1 à 2	2,5 à 5
	2 à 4	5 à 10
	4 à 6	10 à 15
	6 à 8	15 à 20
	8 à 11	20 à 27,5
	11 à 16	27,5 à 40

Fig. 62

Géographie de l'agressivité

Vérification expérimentale des courbes d'évolution

Ces courbes ont été calculées comme le « lieu des points M venant à l'équilibre au même point M* ».

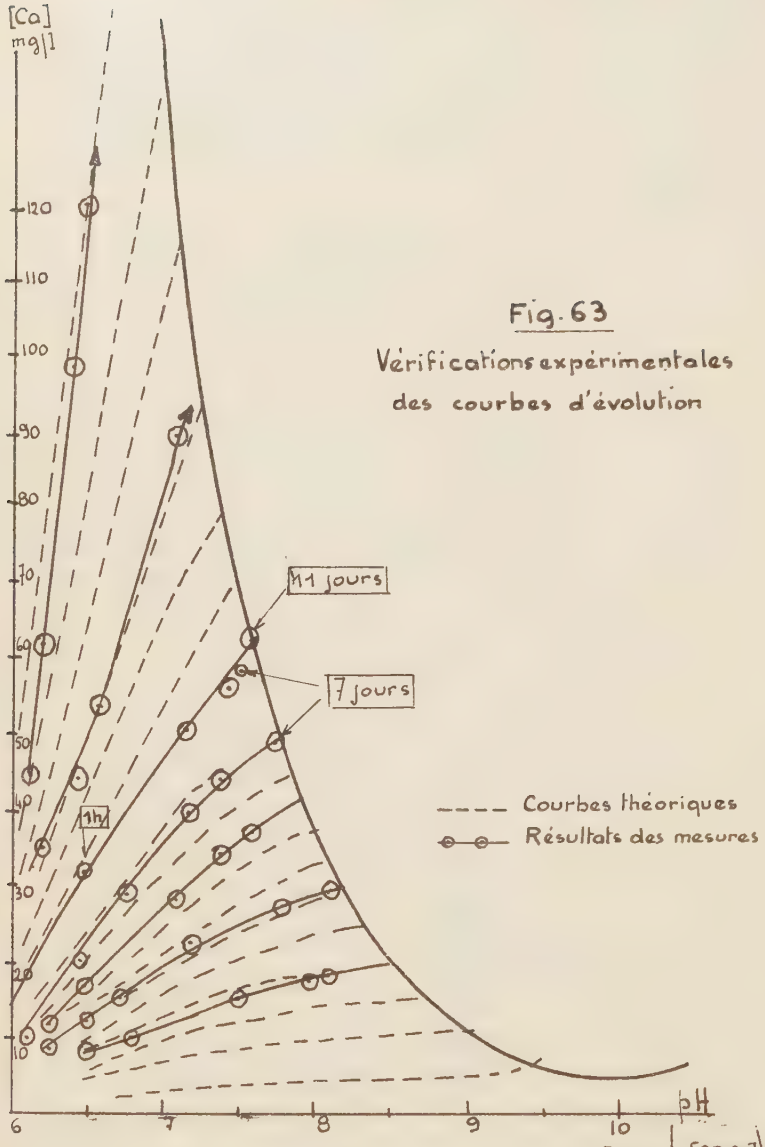


Fig. 63
Vérifications expérimentales des courbes d'évolution

Comme la dissolution du CO_3Ca est relativement lente, il est facile de suivre le « chemin » effectivement parcouru au cours du temps par le point figuratif M d'une eau agressive mise au contact du carbonate.

Les différents points d'une courbe sont obtenus en déterminant le pH et la teneur en calcium, en fonction du temps de contact, celui-ci variant de quelques minutes à plusieurs jours.

La figure 63 montre, en traits pleins, les courbes expérimentales obtenues, et en pointillés les courbes théoriques. La concordance s'est montrée satisfaisante.

On peut remarquer que les équilibres peuvent être assez longs à atteindre (11 jours). Aussi, dans le cas de déterminations précises d'agressivité par la méthode « au marbre » serait-il bon de prévoir une durée de contact supérieure à celle habituellement utilisée (24 heures d'après le *Memento Technique de l'Eau-Degrémont*).

Cas des eaux représentées par des points situés au-dessous de la courbe de dissolution du CO_3Ca dans l'eau pure.

Jusqu'ici, nous avons éliminé ce domaine. Pour qu'une eau y soit située (fig. 64), il faut qu'elle soit alcaline,

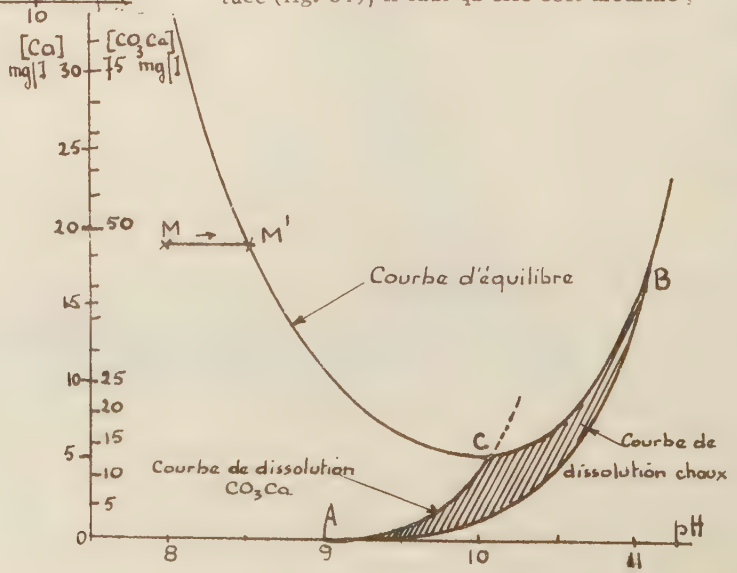


Fig. 64

donc qu'elle contienne de la chaux . La courbe de dissolution de la chaux pure dans l'eau pure est donnée par l'équation de neutralité électrique :

$$2\,[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] \neq 2\,[\overset{++}{Ca}] = [\overset{-}{OH}] = \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]}$$

Pour les pH supérieurs à 11, cette courbe est confondue avec la courbe d'équilibre . Pour les pH inférieurs, elle est légèrement au-dessous . Il existe donc encore un domaine ACB, de faible agressivité (inférieure à 5mg de Ca/l), compris entre les courbes d'équilibre, de dissolution du carbonate et de dissolution de la chaux .

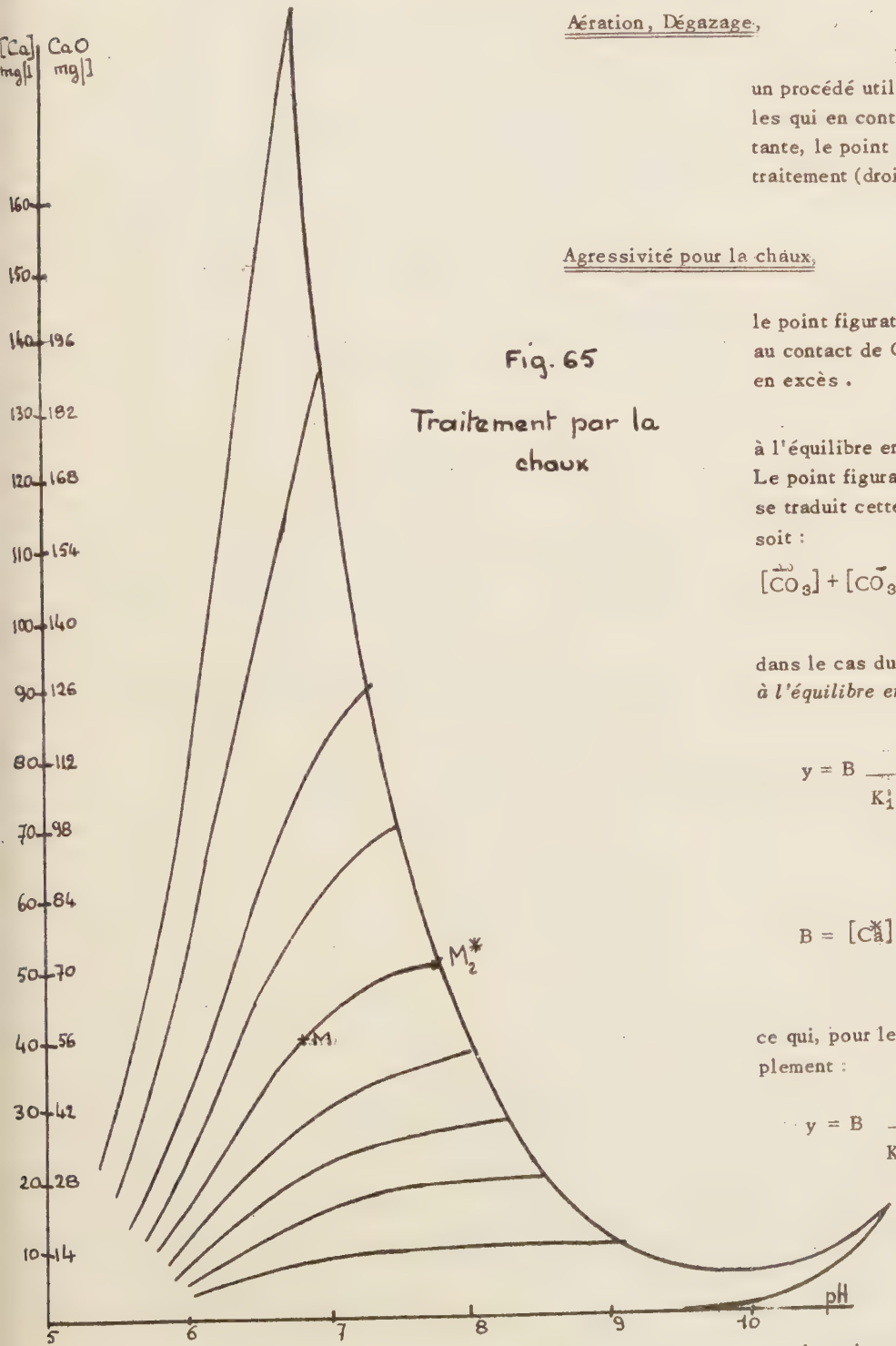


Fig. 65

Traitement par la chaux

Aération, Dégazage,

Le ruissellement, au contact de l'air, est un procédé utilisé pour éliminer le CO_2 des eaux naturelles qui en contiennent trop . Comme la dureté reste constante, le point figuratif décrit une horizontale au cours du traitement (droite MM' de la fig. 64).

Agressivité pour la chaux,

Nous venons de voir comment se déplaçait le point figuratif d'une eau agressive lorsqu'on la mettait au contact de CO_3Ca , ou lorsqu'on en éliminait le CO_2 en excès .

Supposons maintenant que l'on amène l'eau à l'équilibre en y ajoutant la quantité suffisante de chaux. Le point figuratif M vient en M_2^* (fig. 65) et le traitement se traduit cette fois par la constance du « CO_2 total » , soit :

$$[\overset{--}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}] + [CO_3H_2] = [\overset{--}{CO_3}^*] + [\overset{-}{CO_3H}^*] C [CO_3H_2^*]$$

Les autres équations sont les mêmes que dans le cas du carbonate et le *lieu des points qui viennent à l'équilibre en M_2^** est, cette fois, défini par :

$$y = B\,\frac{K'_1([\overset{+}{H}] + 2K'_2)}{K'_1K'_2 + K'_1[\overset{+}{H}] + [\overset{+}{H}]^2}$$

avec :

$$B = [\overset{*}{Ca}]\,\frac{K_1^{*}K_2^{*} + K_1^{*}[\overset{+}{H}] + [\overset{+}{H}]^2}{K_1^{*}([\overset{+}{H}] + 2K_2^{*})}$$

ce qui, pour les pH inférieurs à 9, peut s'écrire plus simplement :

$$y = B\,\frac{K'_1}{K'_1 + [\overset{+}{H}]} \qquad \text{avec}$$

$$[Ca^*]\left(1 + \frac{[\overset{+}{H}]}{K_1^{*}}\right) = B$$

Nous avons tracé figure 65 quelques courbes obtenues pour différentes valeurs de B . Elles

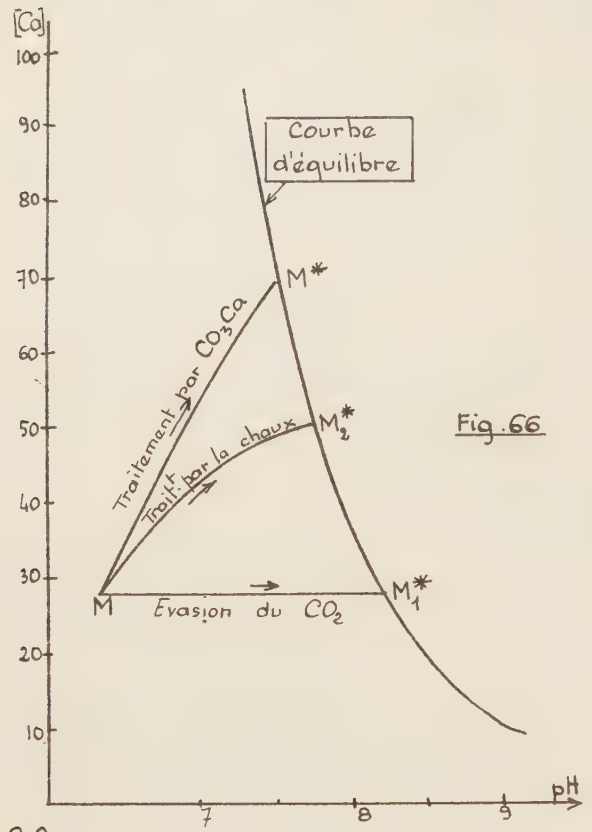


Fig.66

ressemblent à celles obtenues avec CO_3Ca, mais présentent moins d'intérêt.

Nous avons schématisé, figure 66, les déplacements d'un même point suivant le mode de traitement.

EAUX A L'EQUILIBRE

Adoucissement à la chaux :

La dureté est minima pour pH = 10,2. Pour adoucir une eau en équilibre représentée par un point situé à gauche du minimum, il faut augmenter son pH par addition de chaux. Il est facile d'en calculer la quantité nécessaire, puisque nous connaissons, en chaque point, le CO_2 libre et la quantité de bicarbonate à neutraliser. La figure 67 indique la quantité de chaux (en CaO mg/l), nécessaire pour amener au minimum, une eau dont on connait le pH.

Eaux à l'air libre :

Dans les conditions normales de teneur en gaz carbonique de l'air, le pH imposé est voisin de 8,2 et correspond au point N de la figure 68. Les points figuratifs de toutes les eaux, même à l'équilibre, tendent vers N, lorsqu'on les abandonne à l'air, à condition, bien entendu, que leur teneur en calcium soit suffisante; si elle est insuffisante (points sur la branche NP), l'eau devient agressive pour CO_3Ca.

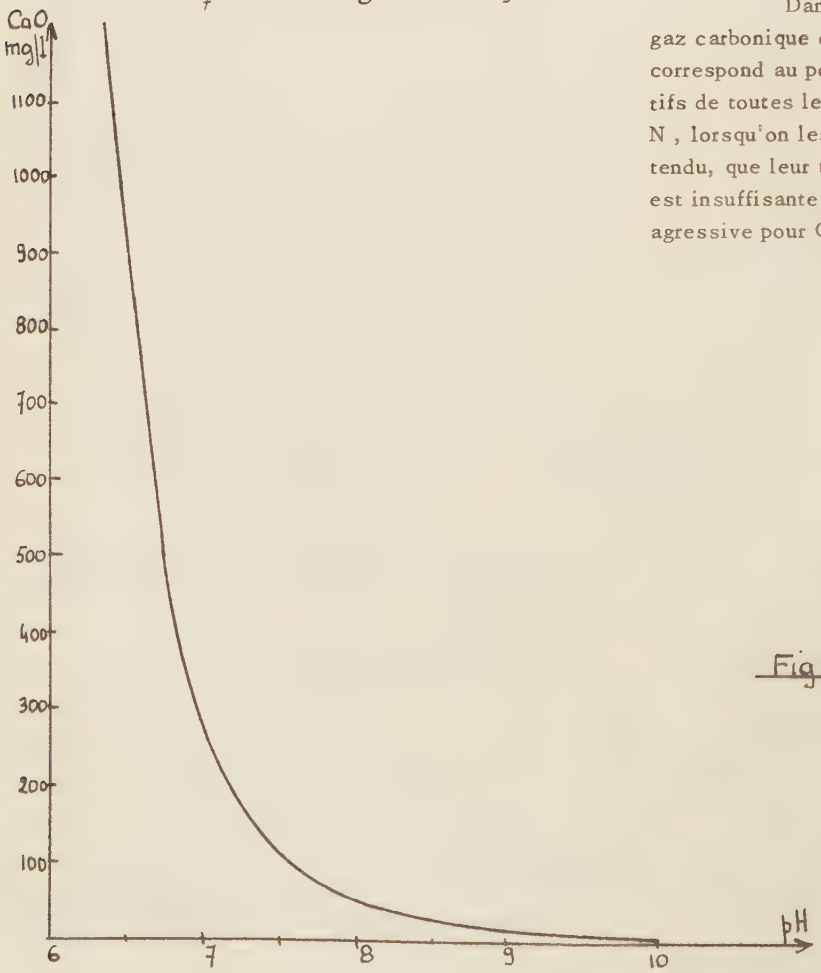


Fig.67

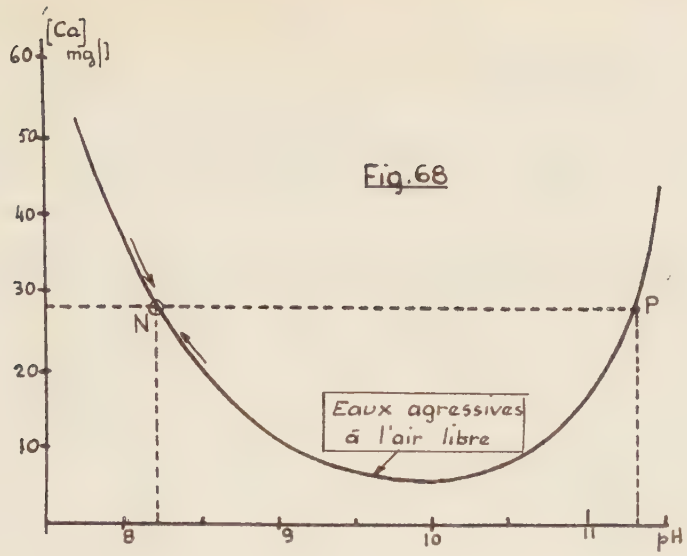


Fig.68

Mélange de deux eaux séparément en équilibre

Mélangeons, en parties égales, une eau dure représentée par $M_1(pH_1, y_1)$ et une eau douce $M_2(pH_2, y_2)$ (fig. 69). L'eau résultante a pour point représentatif M (pH, y), tel que :

$$y = \frac{y_1}{2} + \frac{y_2}{2}$$

$$[CO_3H_2] + [CO^-_3H] = \frac{1}{2}\left[[CO_3H_2]_{(M_1)} + [CO_3H_2]_{(M_2)} + [CO^-_3H]_{(M_1)} + [CO^-_3H]_{(M_2)} \right]$$

(en négligeant les ions $\overset{--}{CO_3}$)

Mais : $[CO_3H_2] = \dfrac{[CO^-_3H]\,[\overset{+}{H}]}{K'_1}$ et $[CO^-_3H] \neq 2\,[\overset{++}{Ca}]$

d'où $2y\left(\dfrac{[\overset{+}{H}]}{K'_1} + 1\right) = y_1\left(\dfrac{[\overset{+}{H_1}]}{K'_1} + 1\right) + y_2\left(\dfrac{[\overset{+}{H_2}]}{K'_1} + 1\right)$

En négligeant $[\overset{+}{H_2}]$ devant $[\overset{+}{H_1}]$, et en supposant que K'_1 ait sensiblement la même valeur en M_1 et en M, il reste, après simplification :

$$[\overset{+}{H}] = [\overset{+}{H_1}]\,\frac{y_1}{y_1 + y_2}$$

soit : $$pH = pH_1 + \log\frac{y_1 + y_2}{y_1}$$

Exemple : $M_1 \begin{cases} pH_1 = 6{,}75 \\ y_1 = 460.10^{-5} \end{cases}$ $M_2 \begin{cases} pH_2 = 8{,}5 \\ y_2 = 50{,}5.10^{-5} \end{cases}$

$$M \begin{cases} pH = 6{,}75 + 0{,}045 \neq 6{,}8 \\ y = 255.10^{-5} \end{cases}$$

L'eau obtenue est, ici, agressive. Ce sera d'ailleurs le cas général. Si l'une des eaux a son point représentatif à droite du minimum, le calcul précédent n'est plus valable et le mélange pourra produire, au contraire, une précipitation de carbonate.

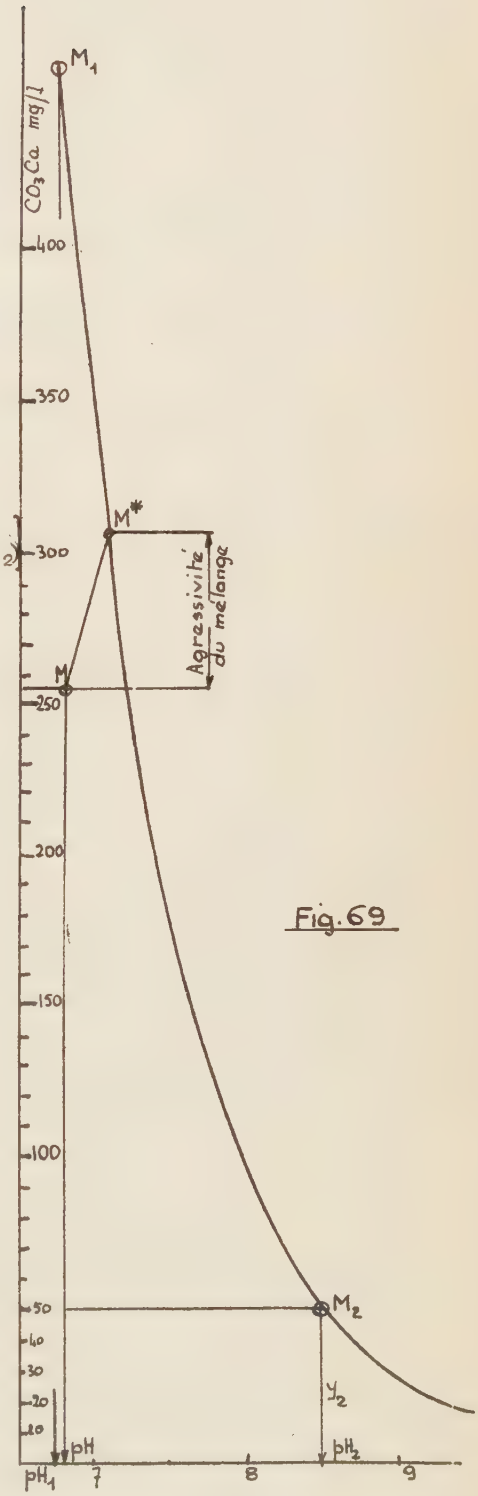


Fig.69

IV - ACTION DES IONS ETRANGERS AU SYSTEME

Les eau naturelles contiennent de nombreux ions qui modifieront plus ou moins les résultats que nous venons d'exposer : on y rencontre, en particulier, les ions positifs Mg^{++}, Na^{+}, Fe^{++}, Al^{+++} et les ions négatifs Cl^{-}, SO_4^{--}, et plus rarement NO_3^{-}.

Les perturbations qu'ils introduisent sont certaines, mais les renseignements les plus contradictoires ont été publiés à leur sujet. Dans les calculs qui vont suivre, nous supposerons que les ions envisagés sont susceptibles de rester en solution dans tout le domaine des pH.

Leur présence influe, en même temps, :

1°) sur la force ionique du milieu,

Il est relativement facile d'effectuer les corrections nécessaires, puisque toutes les équations tiennent compte des constantes apparentes, modifiables en fonction de l'activité.

Nous conserverons les variations déjà utilisées :

$$pK'_1 = pK_1 - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}9\sqrt{\mu}} \qquad pK'_w = pK_w - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}9\sqrt{\mu}}$$

$$pK'_2 = pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}9\sqrt{\mu}} \qquad pK'_s = pK_s - \frac{4\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}9\sqrt{\mu}}$$

2°) sur l'équation de neutralité électrique.

Si l'on ajoute, en particulier, au système, un sel ayant un ion commun avec lui, comme CO_3HNa, ou Cl_2Ca, l'équation des charges électriques sera fortement modifiée. Elle deviendra ainsi :

$$2[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] + [\overset{+}{Na}] = 2[\overset{--}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}] + [\overset{-}{OH}] \qquad \text{si l'on ajoute } CO_3HNa \text{ ou } CO_3Na_2$$

ou même NaOH,

ou : $$2[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] = 2[\overset{--}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}] + [\overset{-}{OH}] + [\overset{-}{Cl}] \qquad \text{si l'on ajoute } Cl_2Ca$$

D'une façon générale, si l'on désigne par A^+ les charges positives et B^- les charges négatives apportées par les ions *étrangers* au système, on a .

$$2[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] + (\overset{+}{A} - \overset{-}{B}) = 2[\overset{--}{CO_3}] + [\overset{-}{CO_3H}] + [\overset{-}{OH}]$$

Nous allons d'abord envisager le cas particulier simple pour lequel $\overset{+}{A} = \overset{-}{B}$. Seule, interviendra la modification de force ionique.

CAS PARTICULIER . INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE .

Modification de la courbe d'équilibre

Supposons que l'on ajoute en chaque point de la courbe d'équilibre une même quantité de ClNa. Ce sel fournit une quantité égale d'ions de chaque signe. Il n'aura pas d'influence sur l'équation de neutralité électrique. Si l'on désigne par μ_e et μ_s les forces ioniques dues aux ions étrangers et à ceux du système, on a évidemment, au total :

$$\mu = \mu_e + \mu_s$$

μ_e étant une constante et μ_s variant le long de la courbe .

Rappelons que pour pH inférieur à 9, l'expression simplifiée de la courbe d'équilibre était :

$$2 \log [\overset{++}{Ca}] = 1{,}82 - pH + \frac{2{,}5\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}9\sqrt{\mu}}$$

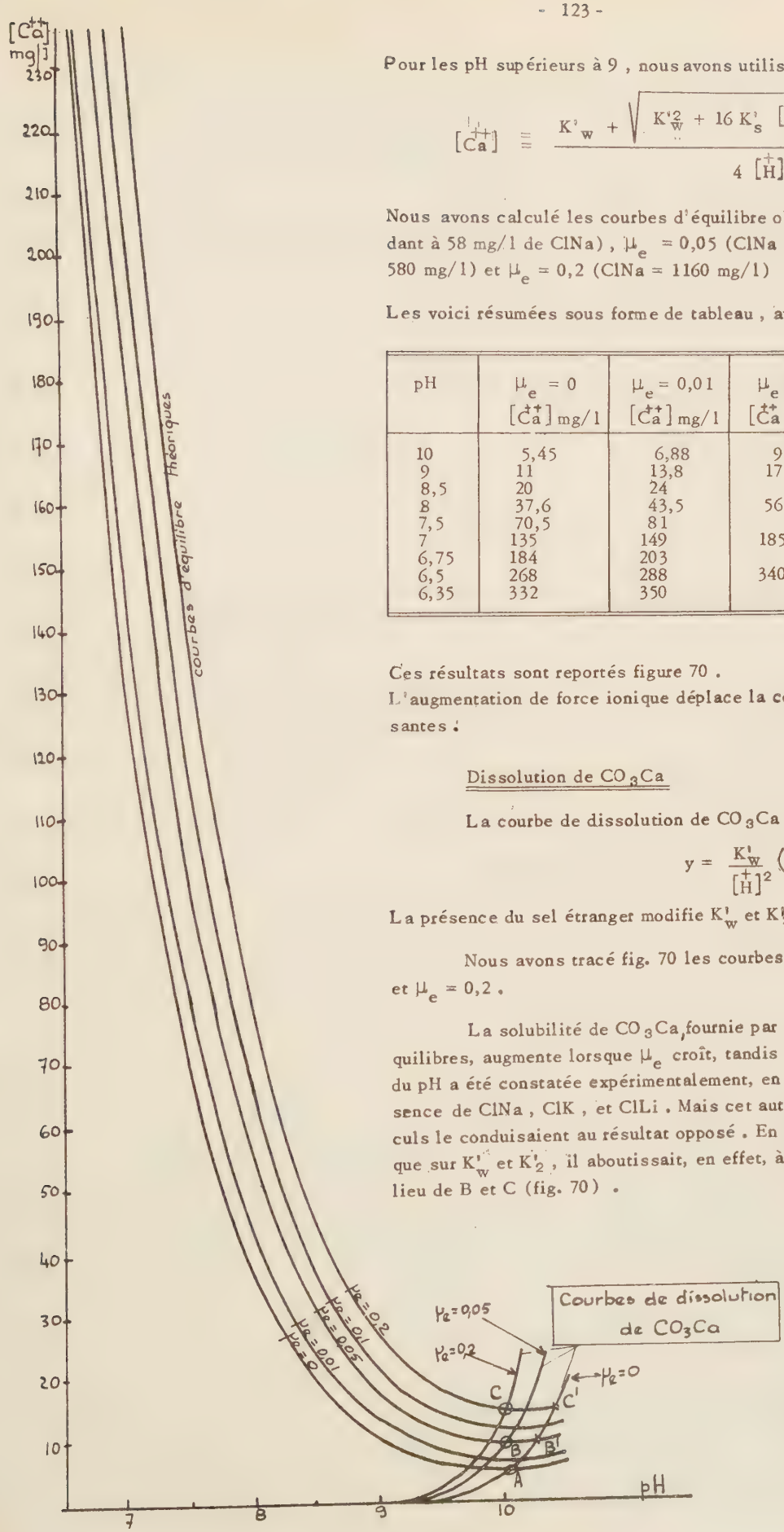


Fig. 70

Pour les pH supérieurs à 9 , nous avons utilisé l'équation plus complète :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w + \sqrt{K'^2_w + 16\,K'_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]^3}}{4\,[\overset{+}{H}]}$$

Nous avons calculé les courbes d'équilibre obtenues pour $\mu_e = 0{,}01$ (correspondant à 58 mg/l de ClNa) , $\mu_e = 0{,}05$ (ClNa = 290 mg/l) , $\mu_e = 0{,}1$ (ClNa = 580 mg/l) et $\mu_e = 0{,}2$ (ClNa = 1160 mg/l)

Les voici résumées sous forme de tableau , avec, pour mémoire, $\mu_e = 0$

pH	$\mu_e = 0$ $[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	$\mu_e = 0{,}01$ $[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	$\mu_e = 0{,}05$ $[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	$\mu_e = 0{,}1$ $[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	$\mu_e = 0{,}2$ $[\overset{++}{Ca}]$ mg/l
10	5,45	6,88	9,5	12	15
9	11	13,8	17,5	21	26
8,5	20	24		37	
8	37,6	43,5	56,5	66,5	82
7,5	70,5	81		118	
7	135	149	185	205	261
6,75	184	203		290	
6,5	268	288	340	386	470
6,35	332	350		474	

Ces résultats sont reportés figure 70 .
L'augmentation de force ionique déplace la courbe dans le sens des duretés croissantes .

Dissolution de CO_3Ca

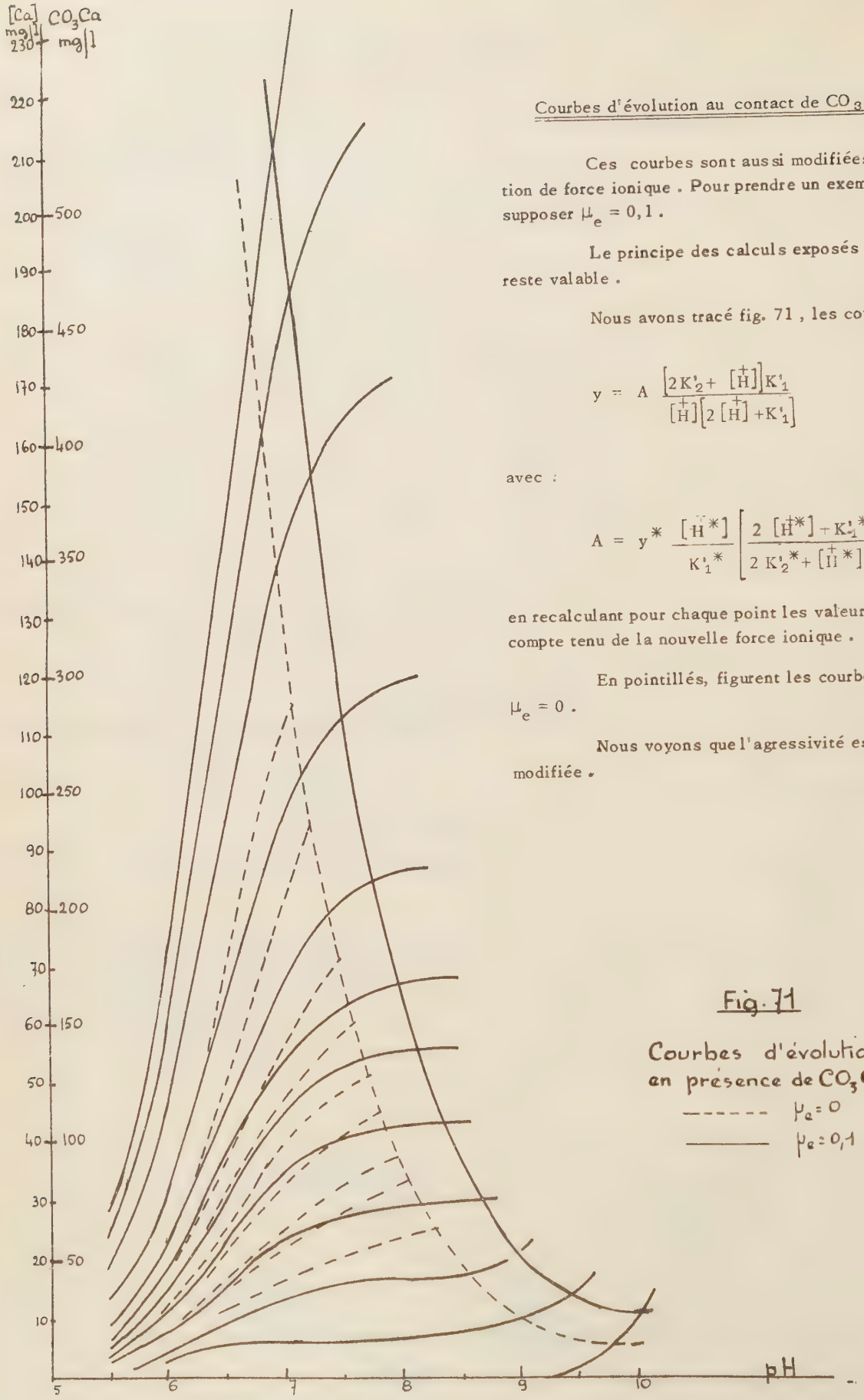
La courbe de dissolution de CO_3Ca dans l'eau pure avait pour équation:

$$y = \frac{K'_w}{[\overset{+}{H}]^2}\left(K'_2 + [\overset{+}{H}]\right)$$

La présence du sel étranger modifie K'_w et K'_2 .

Nous avons tracé fig. 70 les courbes obtenues avec $\mu_e = 0$, $\mu_e = 0{,}05$, et $\mu_e = 0{,}2$.

La solubilité de CO_3Ca, fournie par l'intersection avec les courbes d'équilibres, augmente lorsque μ_e croît, tandis que le pH diminue . Cette diminution du pH a été constatée expérimentalement, en particulier par Bihet *(126)* , en présence de ClNa , ClK , et ClLi . Mais cet auteur s'en était étonné , car ses calculs le conduisaient au résultat opposé . En négligeant l'action de la force ionique sur K'_w et K'_2 , il aboutissait, en effet, à des points tels que B' et C' , au lieu de B et C (fig. 70) .



Courbes d'évolution au contact de CO_3Ca

Ces courbes sont aussi modifiées par l'augmentation de force ionique . Pour prendre un exemple, nous allons supposer $\mu_e = 0,1$.

Le principe des calculs exposés pour l'eau pure reste valable .

Nous avons tracé fig. 71 , les courbes :

$$y = A \frac{\left[2K'_2 + [\overset{+}{H}]\right]K'_1}{[\overset{+}{H}]\left[2[\overset{+}{H}] + K'_1\right]}$$

avec :

$$A = y^* \frac{[\overset{+}{H}^*]}{K'^*_1}\left[\frac{2[\overset{+}{H}^*] + K'^*_1}{2K'^*_2 + [\overset{+}{H}^*]}\right]$$

en recalculant pour chaque point les valeurs de K'_1 et K'_2 , compte tenu de la nouvelle force ionique .

En pointillés, figurent les courbes obtenues pour $\mu_e = 0$.

Nous voyons que l'agressivité est profondément modifiée .

Fig. 71

Courbes d'évolution en présence de CO_3Ca

------ $\mu_e = 0$

——— $\mu_e = 0,1$

La figure 72 montre encore mieux les différences : pour un même pH , l'eau saline très douce devient plus agressive que l'eau sans impuretés ; son agressivité devient beaucoup plus faible, au contraire, pour les valeurs moyennes de T.H. , et à nouveau plus forte pour les T.H. élevés .

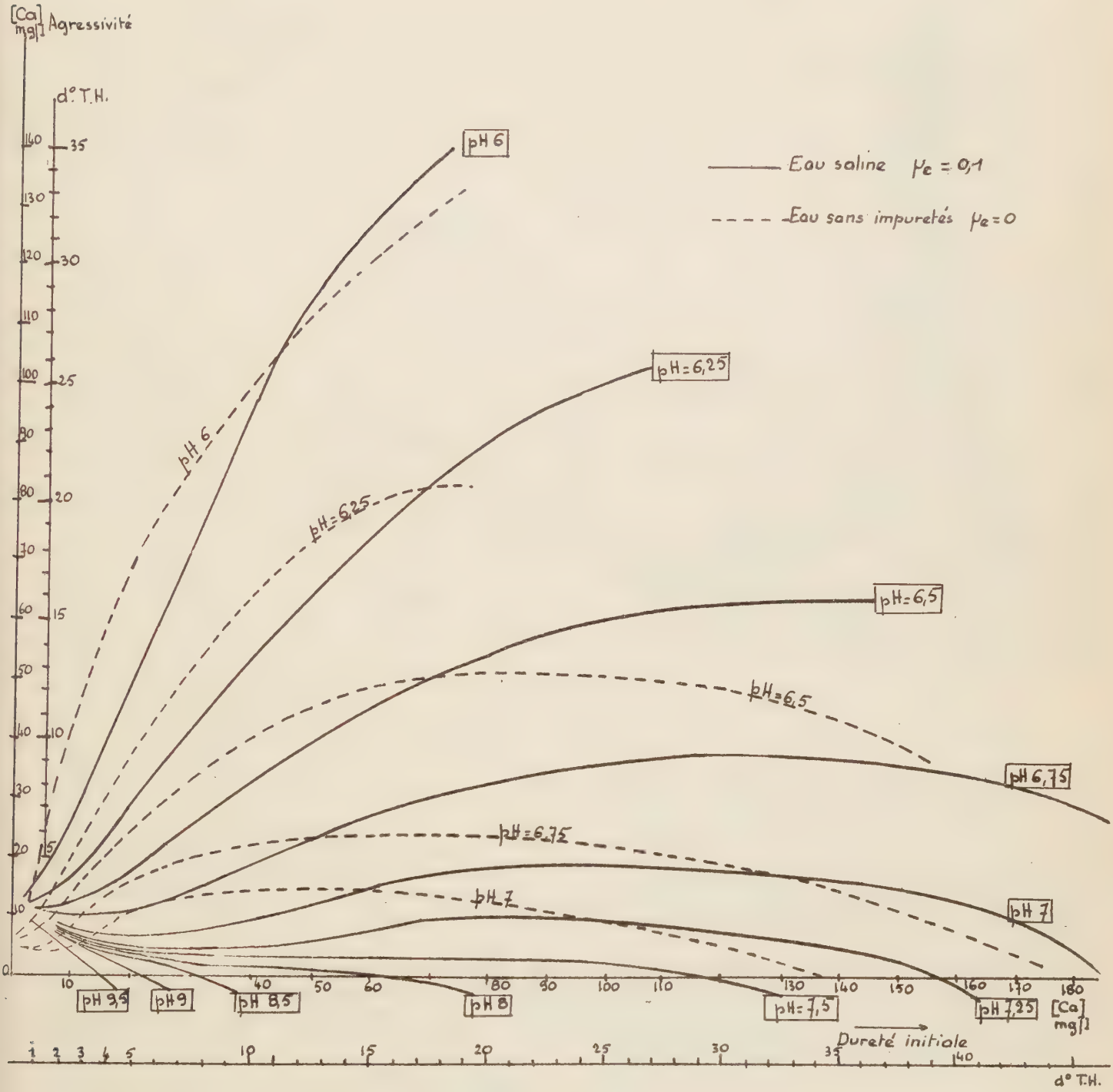
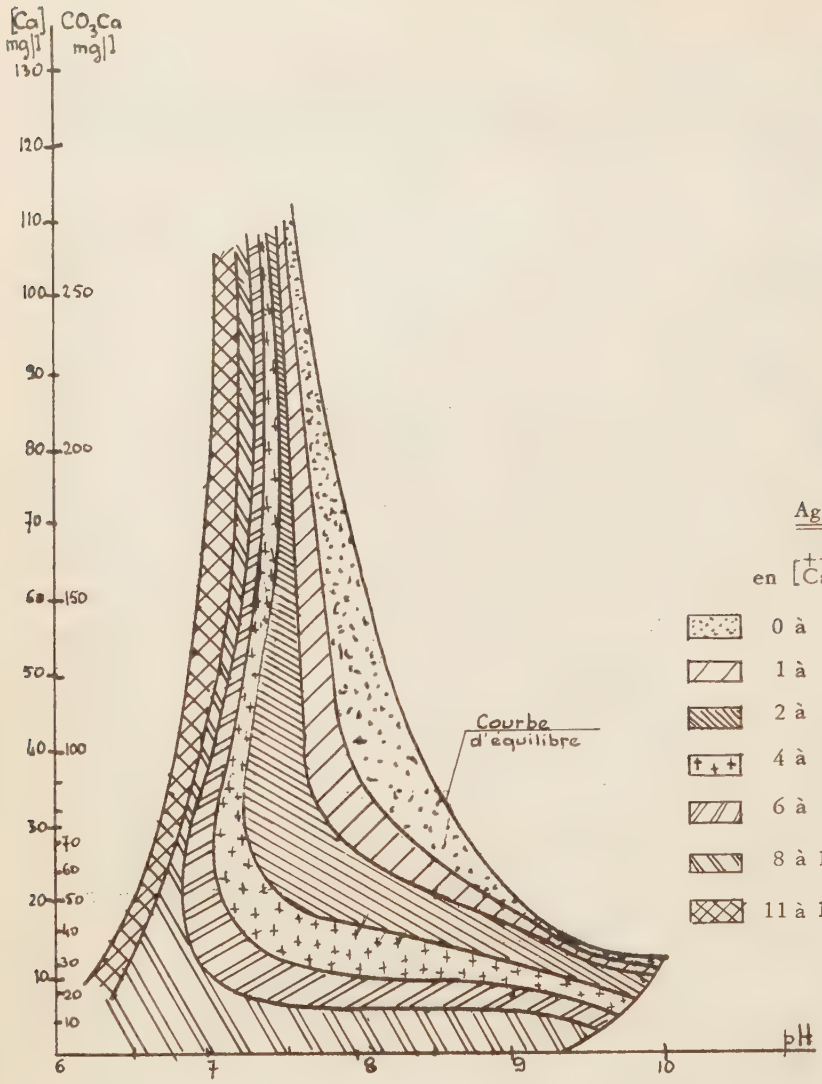


Fig. 72

Courbes d'agressivité iso pH



Nous avons tracé, fig. 73, les nouvelles zones d'agressivité.

Agressivité théorique $\mu_e = 0,1$ en $[Ca^{++}]$ mg/l	en CO_3Ca mg/l
0 à 1	0 à 2,5
1 à 2	2,5 à 5
2 à 4	5 à 10
4 à 6	10 à 15
6 à 8	15 à 20
8 à 11	20 à 27,5
11 à 16	27,5 à 40

Fig. 73

Vérification expérimentale des courbes d'équilibre .

Toutes les considérations que nous venons d'exposer sont théoriques : les courbes ont été calculées en tenant compte de la formule de Debye-Hückel . Dans cette formule, nous avons conservé les coefficients qui nous avaient donné satisfaction en présence des ions Ca^{++}, , CO_3H^- et CO_3^{--} en toute rigueur, il faudrait faire intervenir maintenant le diamètre des ions étrangers, mais cette correction est mal connue, comme , d'ailleurs, le diamètre des ions « mouillés ».

Nous avons effectué des expériences avec Cl Na et $Cl NH_4$ N/ 100 . Ce dernier sel ne se rencontre guère en traitement des eaux, mais d'après Emschwiller et Charlot *(93)* , il donnait lieu à une grande augmentation de solubilité de « CO_3Ca» , alors que pour Cl H , ces auteurs ont trouvé une solubilité plus faible ; en fait, nous avons trouvé, au contraire, que la solubilité est plus augmentée par l'addition de ClH que de $ClNH_4$.

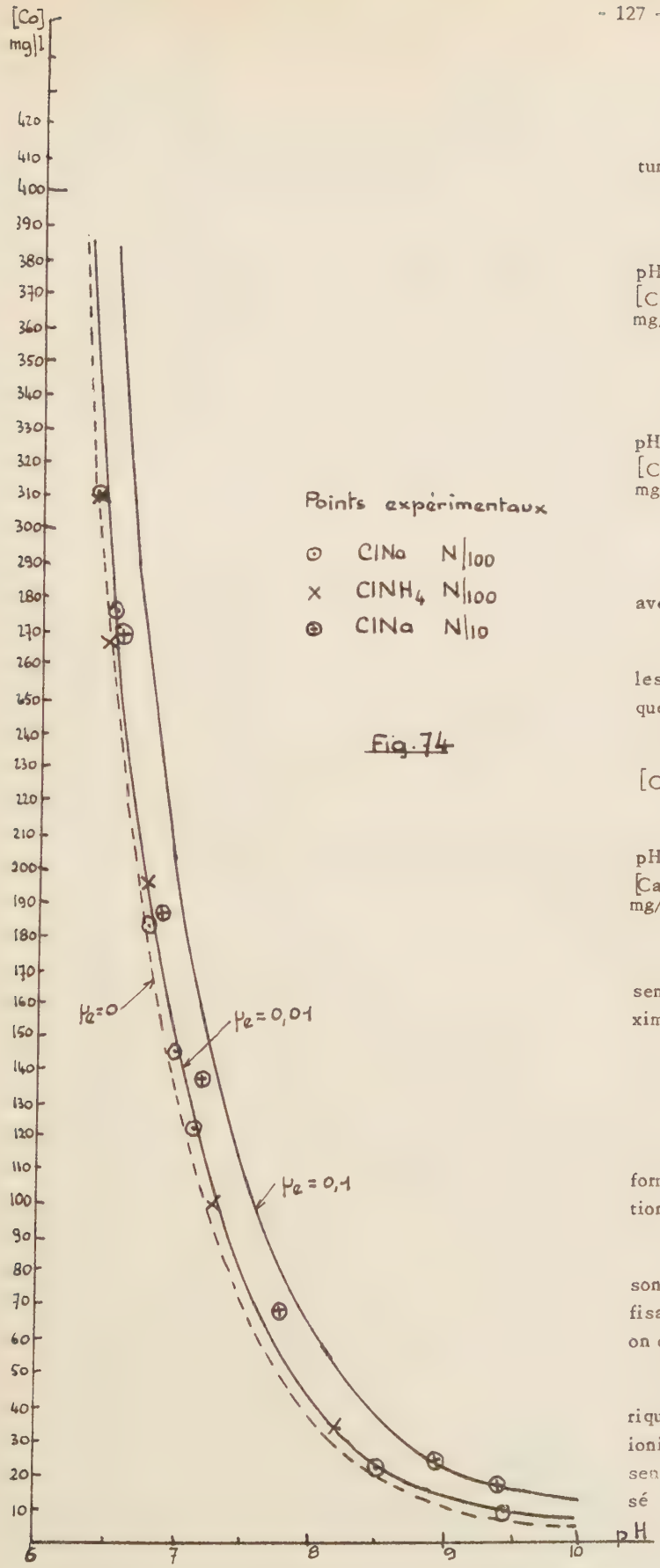


Fig. 74

Voici les résultats obtenus (toujours pour une température de 20°)

Avec Cl Na (N/ 100) :

pH	9,45	8,5	7,15	7	6,8	6.55	6,4
[Ca] mg/l	10	22	122	145	183	277	311

Avec $ClNH_4$ (N/ 100)

pH	8,2	7,3	6,8	6,5	6,4
[Ca] mg/l	35	100	196	267	310

Ces résultats, reportés fig. 74, sont en assez bon accord avec la courbe théorique $\mu_e = 0{,}01$.

Lorsque μ_e augmente, l'augmentation de solubilité , pour les pH inférieurs à 8,5, est plus faible que celle prévue théoriquement .

Voici les résultats des mesureseffectuées avec [Cl Na] = N/ 10

pH	9,4	8,95	7,8	7,2	6,9	6,6
[Ca] mg/l	18	25	68	138	186	270

En présence d'une quantité importante d'ions $\overset{+}{Na}$ et $\bar{Cl}$, il semble que l'équation de la courbe d'équilibre devienne, approximativement :

$$\log [\overset{++}{Ca}] = 0{,}91 - \frac{pH}{2} + \frac{1{,}25\sqrt{\mu}}{1 + 2.2\sqrt{\mu}}$$

Il est d'ailleurs normal de modifier les coefficients de la formule de Debye-Hückel , pour tenir compte des ions en solution .

Pour une concentration saline encore supérieure, nous pensons que la formule approchée de Debye-Hückel devient insuffisante . L'expérience nous a montré qu'avec [Cl Na] = N/ 5, on obtient à peu près les mêmes solubilités qu'avec N/ 10 .

Nous pouvons donc dire que les conclusions de l'étude théorique restent valables . Toutefois, l'augmentation de la force ionique n'a pas une action aussi importante , du moins en présence de Cl Na pris comme exemple, que nous l'avions supposé .

CAS GENERAL : MODIFICATION DES CHARGES ELECTRIQUES ET DE LA FORCE IONIQUE

La nouvelle courbe d'équilibre doit être calculée en tenant compte de la modification de l'équation de neutralité :

$$2\,[\overset{++}{Ca}] + [\overset{+}{H}] + (\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = 2\,[\overset{--}{CO_3}] + [CO_3\overset{-}{H}] + [\overset{-}{OH}]$$

Les autres expressions restent :

$$\frac{[CO_3\overset{-}{H}]\,[\overset{+}{H}]}{[CO_3H_2]} = K'_1 \qquad \text{et} \qquad \frac{[\overset{--}{CO_3}]\,[\overset{+}{H}]}{[CO_3\overset{-}{H}]} = K'_2$$

$$[\overset{+}{H}]\,[\overset{-}{OH}] = K'_w \qquad \text{et} \qquad [\overset{--}{CO_3}]\,[\overset{++}{Ca}] = K'_s$$

L'équation générale de la courbe d'équilibre devient :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{K'_w - [\overset{+}{H}]^2 - (\overset{+}{A}-\overset{-}{B})\,[\overset{+}{H}] + \sqrt{\left([\overset{+}{H}]^2 + (\overset{+}{A}-\overset{-}{B})\,[\overset{+}{H}] - K'_w\right)^2 + 16\,K'_s\,[\overset{+}{H}]^2 + 8\,\frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]^3}}{4\,[\overset{+}{H}]}$$

Elle se simplifie pour les pH inférieurs à 9 et s'écrit alors

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{-(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) + \sqrt{(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})^2 + 8\,\frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]}}{4}$$

Nous remarquerons qu'en élevant cette expression au carré et en désignant le terme $2\,[\overset{++}{Ca}] + (\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ par « Alk », nous retrouvons l'équation de Langelier ;

En effet :

$$\left[4\,[\overset{++}{Ca}] + (\overset{+}{A}-\overset{-}{B})\right]^2 = (\overset{+}{A}-\overset{-}{B})^2 + 8\,\frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]$$

$$2\,[\overset{++}{Ca}]^2 + [\overset{++}{Ca}]\,(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = \frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]$$

$$[\overset{++}{Ca}]\,(Alk) = \frac{K'_s}{K'_2}\,[\overset{+}{H}]$$

ou : $\quad pH = pK'_2 - pK'_s + p\,[\overset{++}{Ca}] + p\,Alk$

L'introduction des deux variables μ_e et $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ conduit à une double infinité de courbes d'équilibre . Quelques exemples mettront en évidence les rôles respectifs joués par ces deux variables .

Ions étrangers positifs :

Courbes d'équilibre .

Supposons une concentration N/ 100 de bicarbonate de soude . En tous les points de la courbe, on a :

$$(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = [\overset{+}{Na}] = 0{,}01$$

$$\mu_e = 0{,}005$$

On calcule alors pour différents pH les valeurs de $[\overset{++}{Ca}]$ suivantes

pH	9	8	7,5	7	6,5	6,35
$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	0,8	8	25	67	170	250

On obtient ainsi la courbe 1 de la figure 75 .

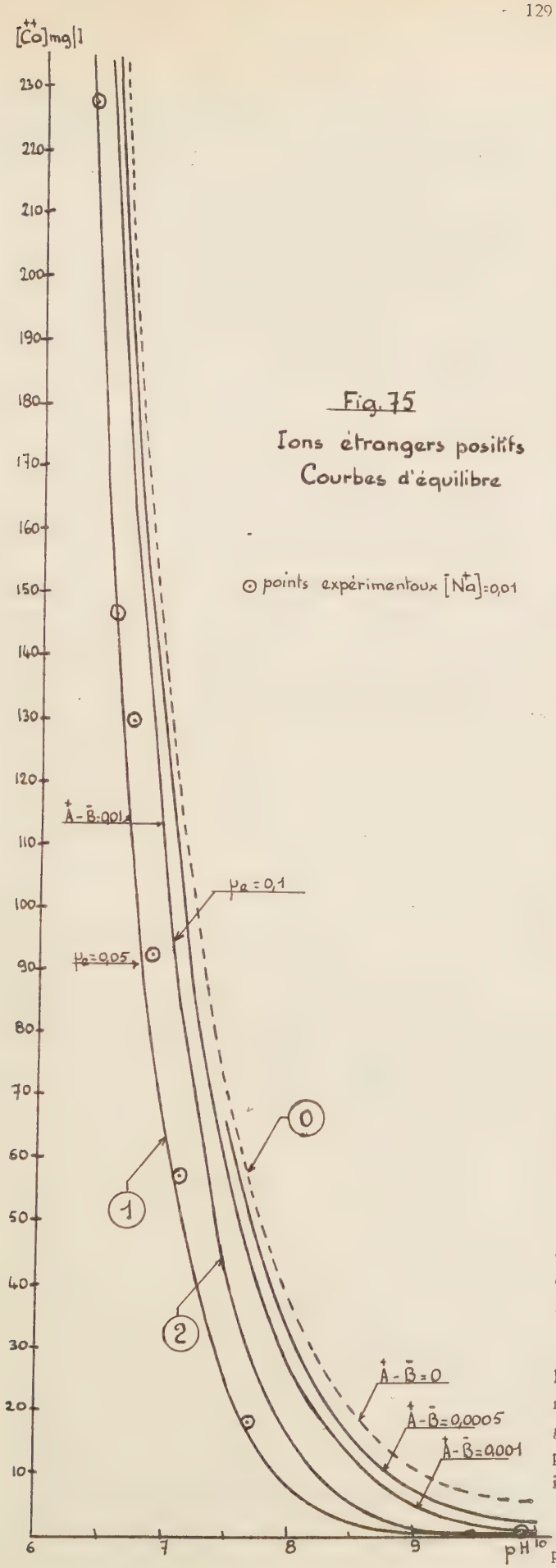


Fig. 75

Ions étrangers positifs

Courbes d'équilibre

⊙ points expérimentaux [Na+]=0,01

Elle est située au-dessous de la courbe 0 tracée pour l'eau sans impuretés . La présence d'ions étrangers positifs a donc une grande influence sur le système : elle abaisse, d'une façon considérable, la teneur en « calcium ». Mais, dans le cas général, d'autres sels peuvent venir, sans modifier les charges électriques, augmenter la force ionique du milieu.

Conservons $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = 0,01$

mais supposons maintenant $\mu_e = 0,1$. Le calcul donne :

pH	9	8	7,5	7	6,5	6,35
$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	1,6	16	43	108	245	307

Ces points reportés sur la fig. 75 , permettent de tracer la courbe 2 . Elle vient s'inscrire entre les courbes 0 et 1 .

L'augmentation de force ionique « relève » donc , dans tous les cas, la dureté de l eau ; toutefois, la valeur de μ_e doit être assez élevée pour que son action soit importante.

Sur la fig. 75, nous avons aussi tracé les courbes correspondant à $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = 0,0005$ (avec $\mu_e = 2,5.10^{-4}$) et $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = 0,001$ (avec $\mu_e = 5.10^{-4}$) .

Nous constatons que de faibles concentrations en ions étrangers positifs provoquent une diminution de $[\overset{++}{Ca}]$ assez importante , particulièrement remarquable aux environs du minimum .

Vérification expérimentale des courbes d'équilibre :

Nous avons vérifié la courbe 1, définie par :

$(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = 0,01$

$\mu_e = 0,005$

et correspondant à des solutions N/ 100 de bicarbonate (ou carbonate) de Na . Les résultats ont été les suivants:

pH	9,85	7,7	7,15	6,9	6,75	6,6	6,4
$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	0,5	18,5	57,5	92	130	147	228

Ces points ont été reportés fig. 75 . Ils sont situés, sauf pour les pH les plus faibles, légèrement au-dessus de la courbe calculée . . La concordance entre l'expérience et les considérations théoriques nous semble satisfaisante .

Les ions $[\overset{++}{Mg}]$ ne posent pas de problème particulier, tant qu'ils restent en solution, comme nous l'ont montré des expériences effectuées avec des duretés magnésiennes de 4,7 ; 7 et 12,5° fr. , pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 8 . Ils se comportent comme les ions $\overset{+}{Na}$.

En pratique, les ions Mg^{++} doivent être dosés indépendamment des ions $[\overset{++}{Ca}]$. La méthode au complexon III

s'est montrée satisfaisante, moyennant certaines précautions. La mesure de $[\overset{++}{Ca} + \overset{++}{Mg}]$ s'effectue en présence d'ériochrome comme indicateur, celle de $[\overset{++}{Ca}]$ en présence de murexide. La différence donne $[\overset{++}{Mg}]$. Cette méthode présente un inconvénient qui peut devenir une source d'erreurs : en tamponnant à un pH voisin de 10, on provoque, en général, une précipitation de CO_3Ca, qui se redissout au cours du dosage ; il est absolument nécessaire d'obtenir la redissolution complète de cette phase solide, ce qui peut demander plusieurs heures.

Courbes d'évolution au contact de CO_3Ca. Agressivité.

Les charges des ions étrangers n'ont aucune influence sur les courbes d'évolution, qui font intervenir, dans leur calcul, la différence de deux équations de neutralité électrique.

Mais la force ionique μ_e intervient. Lorsqu'elle est assez faible, les courbes calculées dans le cas de l'eau sans impuretés peuvent être, en pratique, utilisées. Elles ont été tracées fig. 76, ainsi que la courbe d'équilibre $(\overset{+}{A} - \overset{-}{B}) = 0{,}01$ ($\mu_e = 0{,}005$).

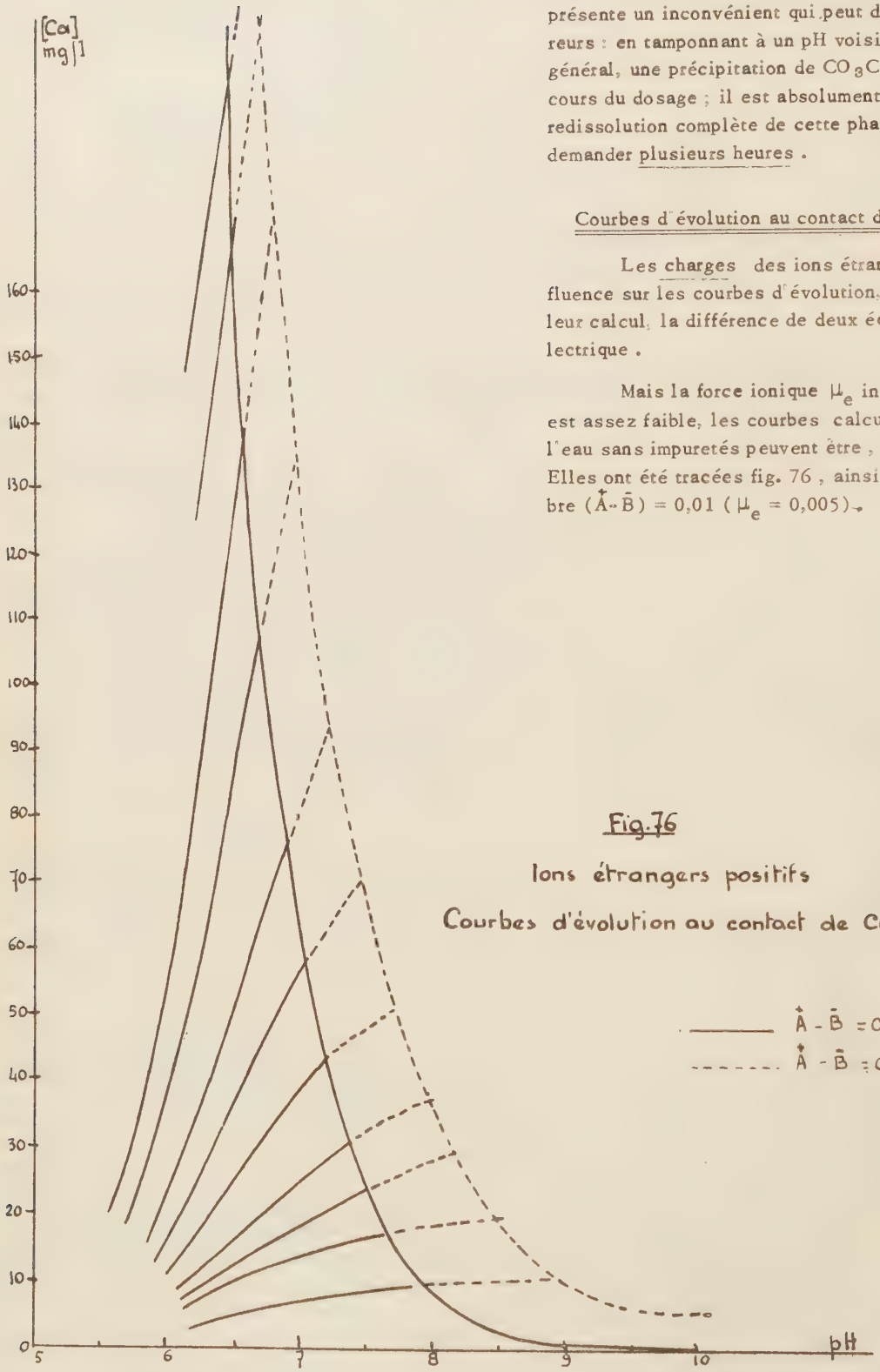


Fig. 76

Ions étrangers positifs

Courbes d'évolution au contact de CO_3Ca

——— $\overset{+}{A} - \overset{-}{B} = 0{,}01$

- - - - - - - $\overset{+}{A} - \overset{-}{B} = 0$

La figure 77 montre que l'agressivité est considérablement diminuée par la présence d'ions étrangers positifs.

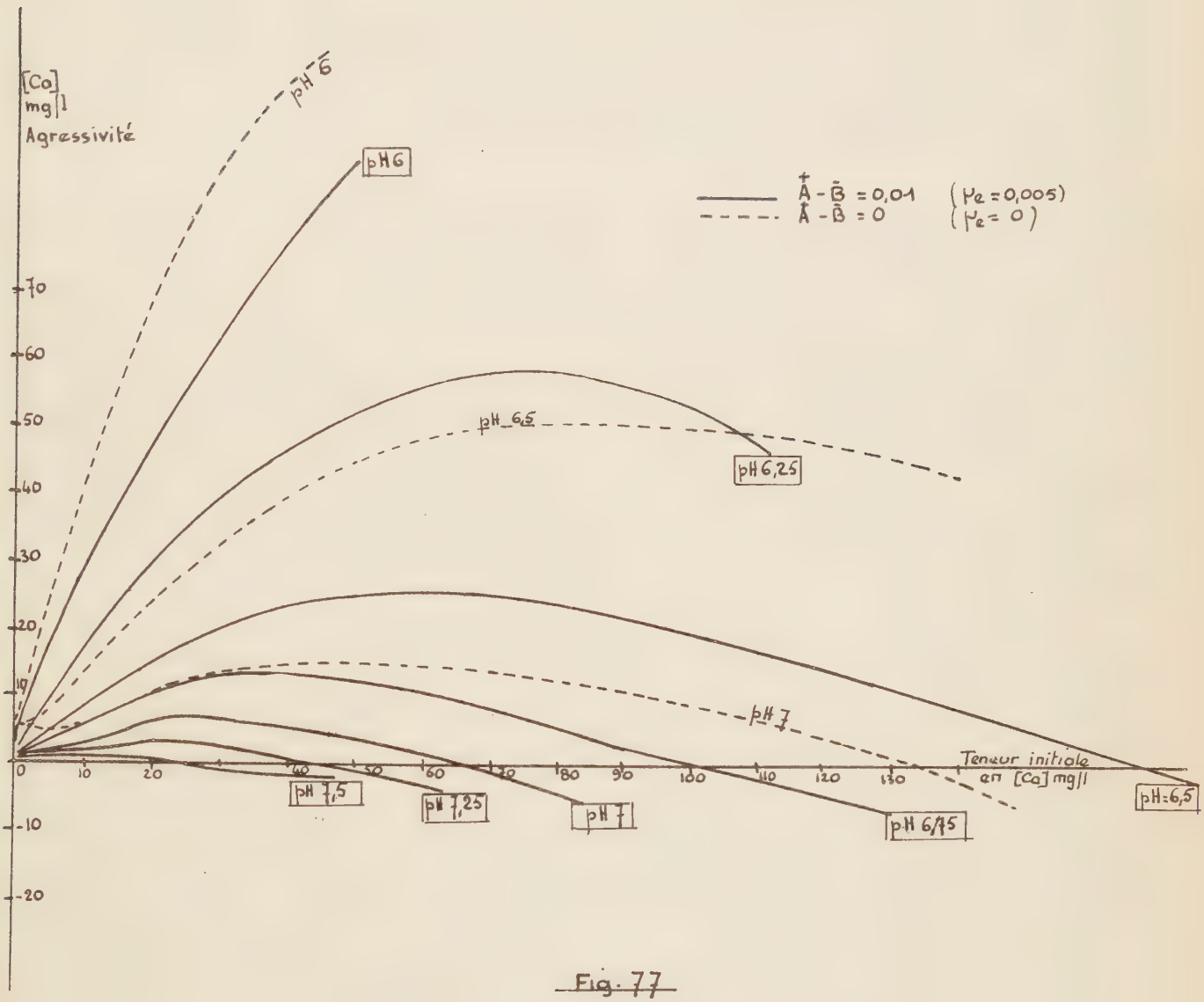
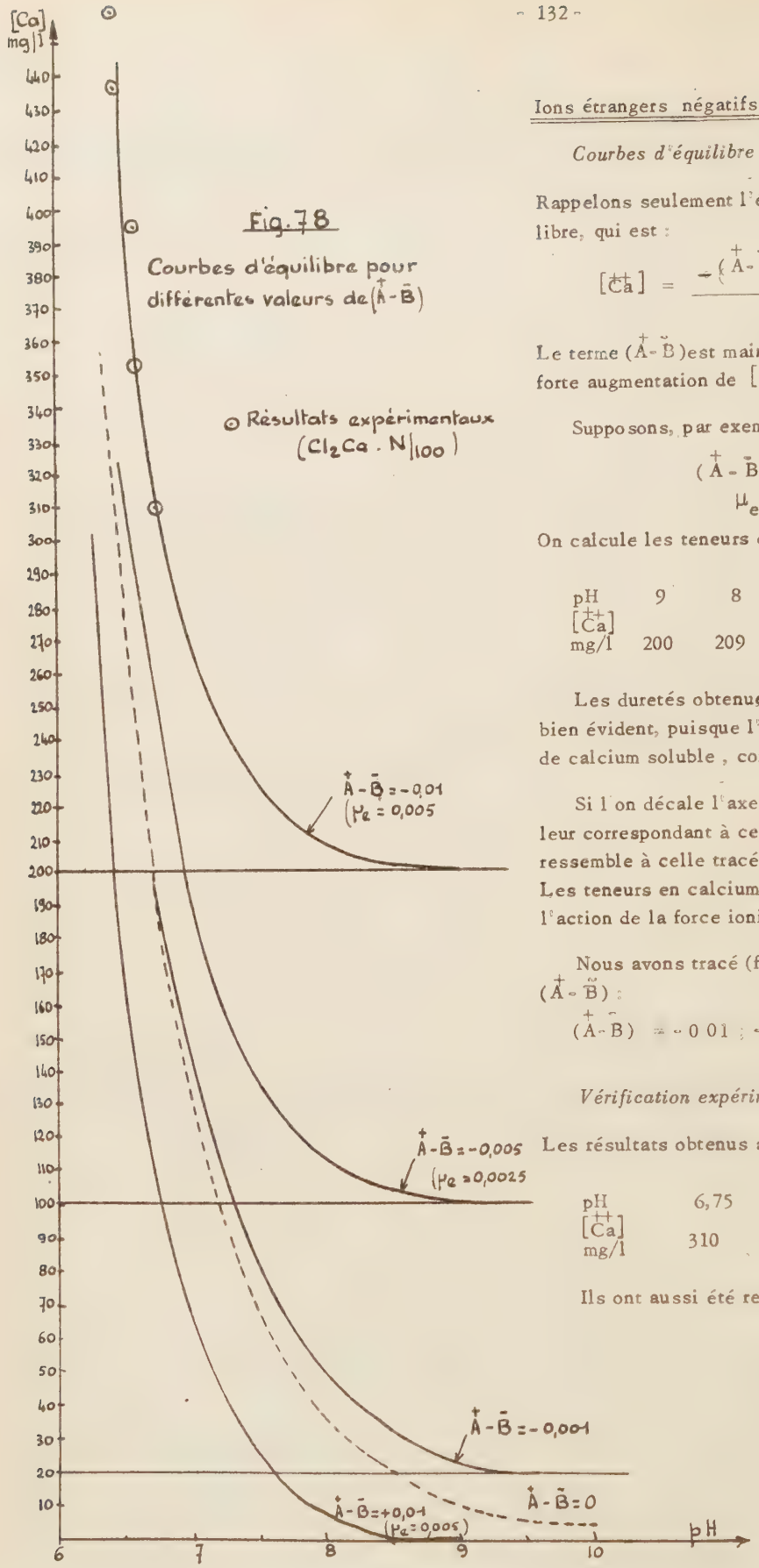


Fig. 77

Exemples de courbes d'Agressivité pour une eau contenant des ions étrangers positifs



Ions étrangers négatifs

Courbes d'équilibre

Rappelons seulement l'équation simplifiée de la courbe d'équilibre, qui est :

$$[\overset{++}{Ca}] = \frac{-(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) + \sqrt{(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) + 8\frac{K'_s}{K'_2}[\overset{+}{H}]}}{4}$$

Le terme $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ est maintenant négatif, ce qui va produire une forte augmentation de $[\overset{++}{Ca}]$

Supposons, par exemple, la courbe :

$$(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = -0{,}01$$
$$\mu_e = 0{,}005$$

On calcule les teneurs en calcium suivantes, en fonction du pH

pH	9	8	7,5	7	6,5
$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	200	209	227	275	420

Les duretés obtenues sont extrêmement élevées, ce qui est bien évident, puisque l'on fait entrer en ligne de compte un sel de calcium soluble, correspondant, ici, à 200 mg/l (en $[\overset{++}{Ca}]$).

Si l'on décale l'axe des abscisses vers le haut, d'une valeur correspondant à ces 200 mg/l, on obtient une courbe qui ressemble à celle tracée pour $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = +0{,}01$ (ions positifs). Les teneurs en calcium restent toutefois plus élevées, sous l'action de la force ionique.

Nous avons tracé (fig. 78) quelques courbes de la famille $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$:

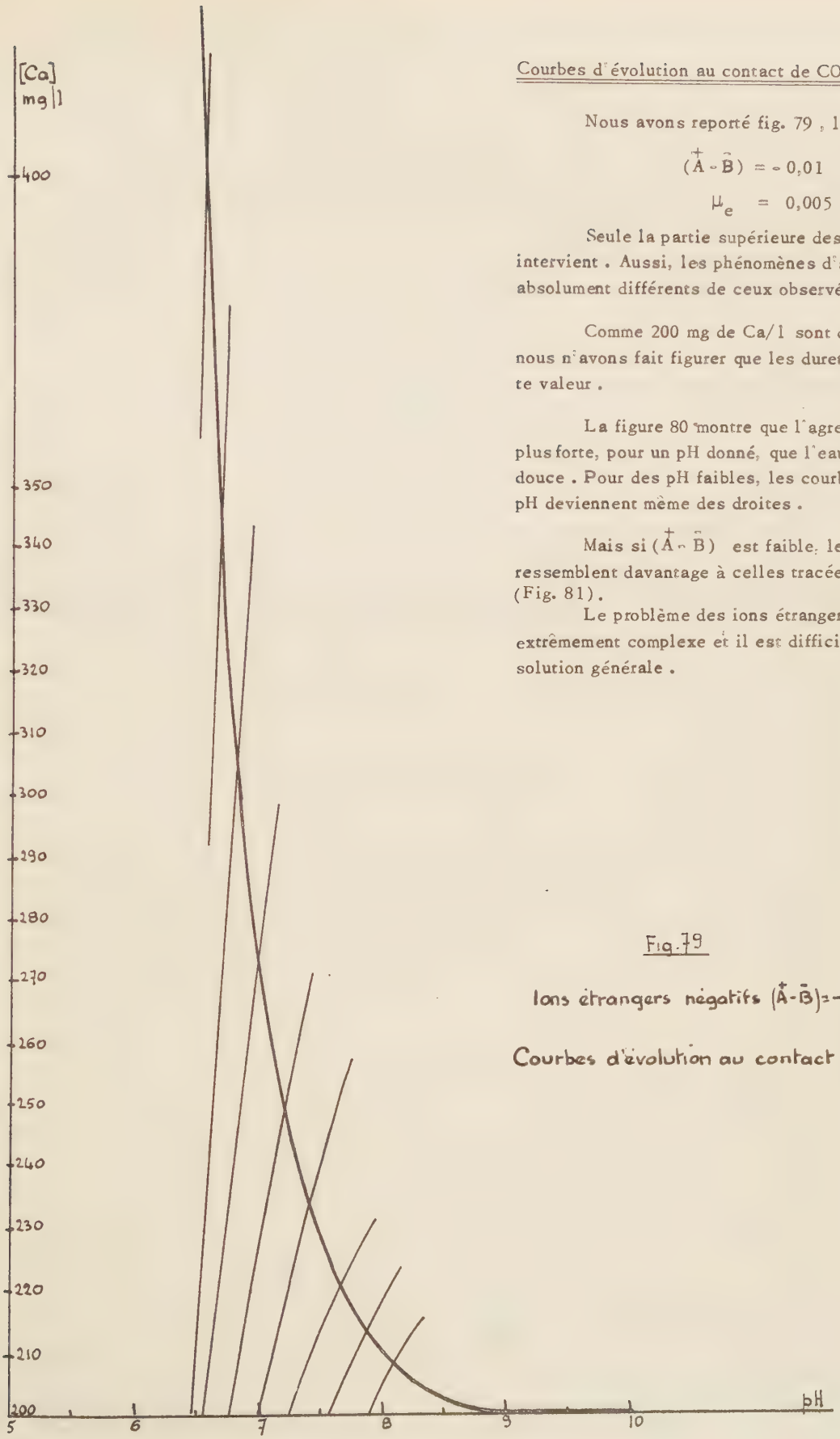
$(\overset{+}{A}-\overset{-}{B}) = -0{,}01 \; ; -0{,}005 \; -0{,}001 \; , \; 0 \; , \; +0{,}01$

Vérification expérimentale des courbes d'équilibre

Les résultats obtenus avec Cl_2Ca N/100 ont été les suivants

pH	6,75	6.65	6,6	6,45
$[\overset{++}{Ca}]$ mg/l	310	352	395	437

Ils ont aussi été reportés fig. 78.



Courbes d'évolution au contact de CO_3Ca - Agressivité

Nous avons reporté fig. 79 , la courbe d'équilibre:

$$(\overset{+}{A} - \overset{-}{B}) = -0,01$$

$$\mu_e = 0,005$$

Seule la partie supérieure des courbes d'évolution intervient . Aussi, les phénomènes d'agressivité sont-ils absolument différents de ceux observés jusqu'à maintenant.

Comme 200 mg de Ca/l sont dus au sel étranger, nous n'avons fait figurer que les duretés supérieures à cette valeur .

La figure 80 montre que l'agressivité est d'autant plus forte, pour un pH donné, que l'eau est initialement plus douce . Pour des pH faibles, les courbes d'agressivité iso-pH deviennent même des droites .

Mais si $(\overset{+}{A} - \overset{-}{B})$ est faible, les courbes obtenues ressemblent davantage à celles tracées pour l'eau pure . (Fig. 81).

Le problème des ions étrangers négatifs est donc extrêmement complexe et il est difficile d'en donner une solution générale .

Fig. 79

Ions étrangers négatifs $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})=-0,01$

Courbes d'évolution au contact de CO_3Ca

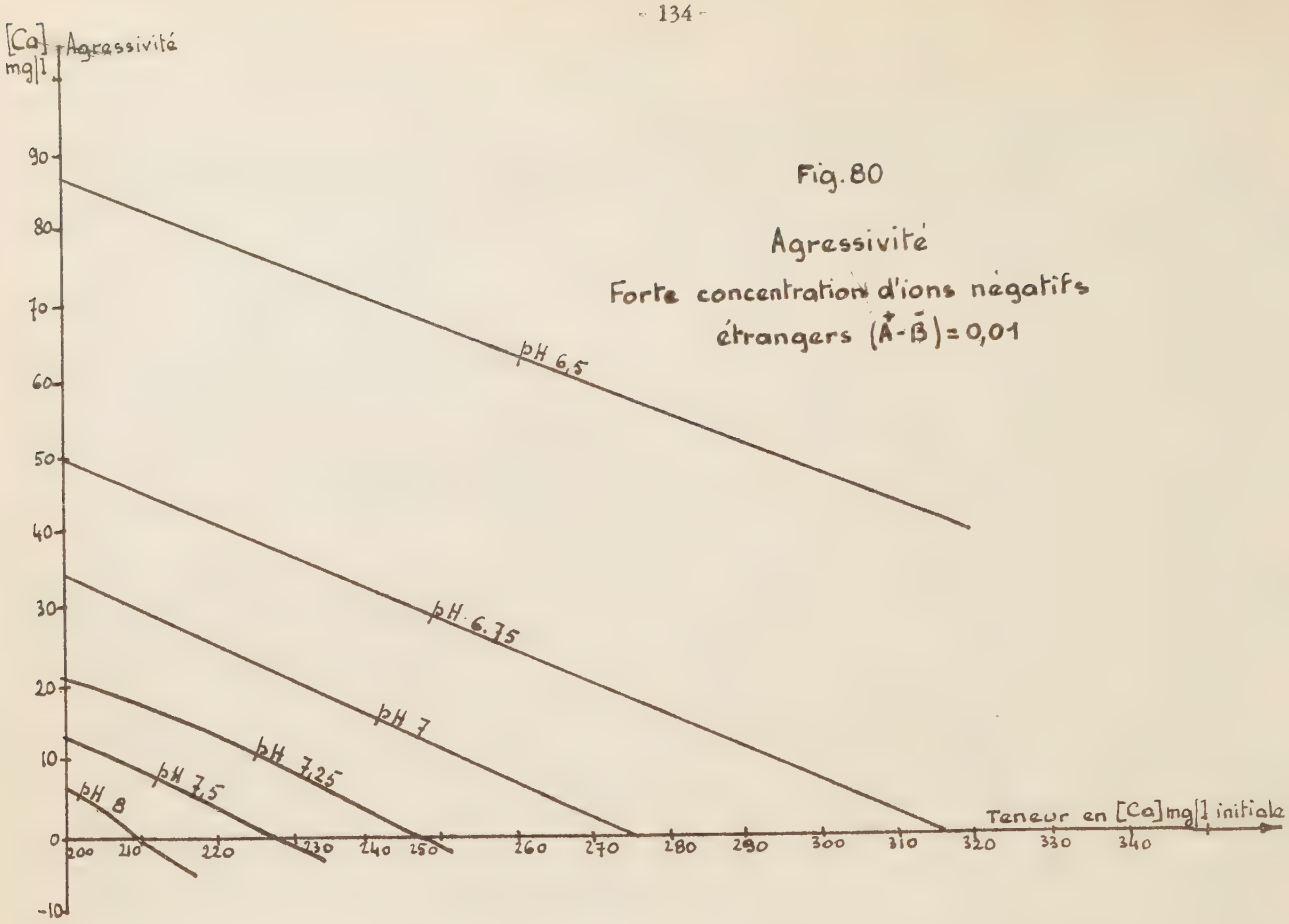


Fig. 80

Agressivité

Forte concentration d'ions négatifs étrangers $(\dot{A}-\bar{B}) = 0,01$

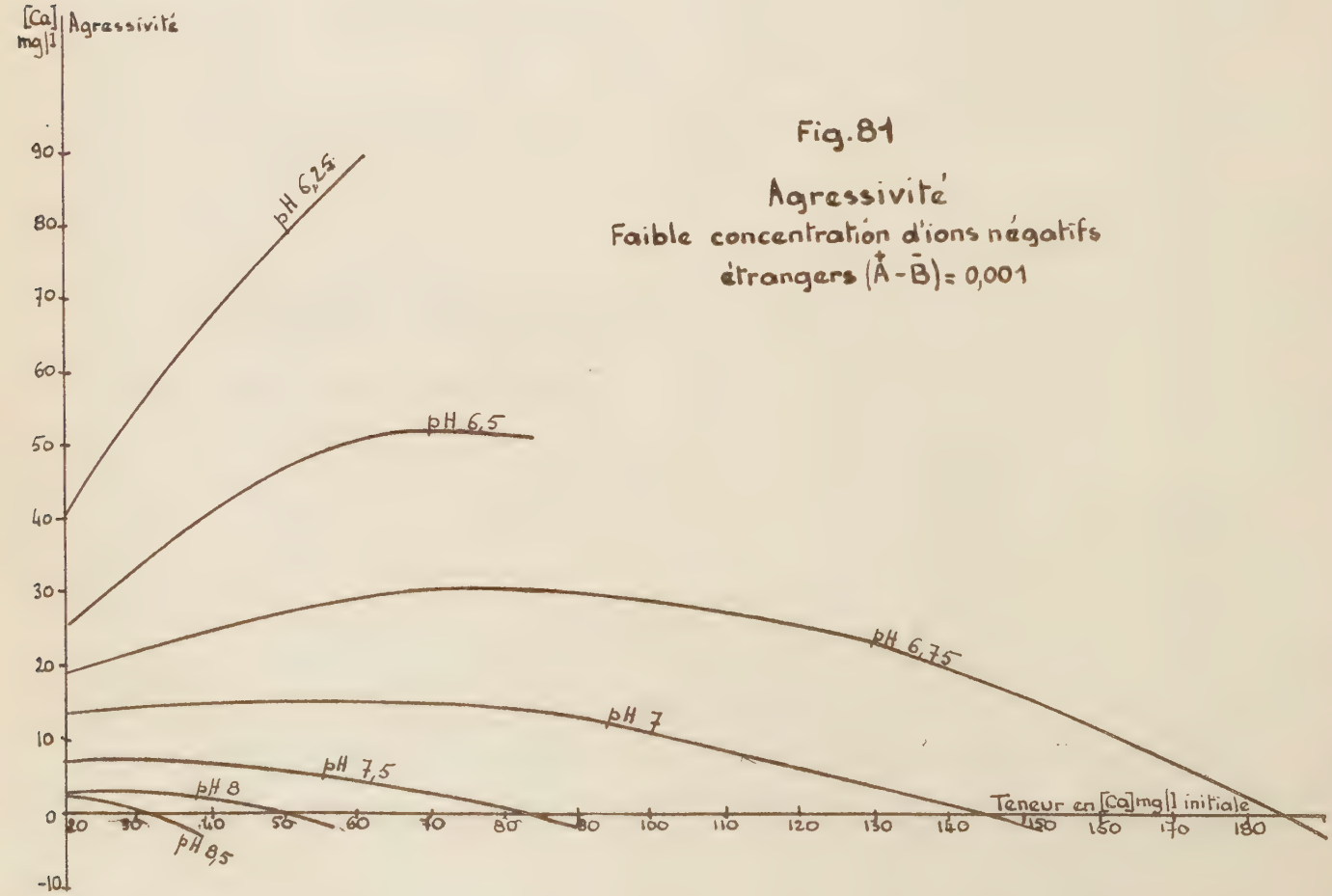


Fig. 81

Agressivité

Faible concentration d'ions négatifs étrangers $(\dot{A}-\bar{B}) = 0,001$

RESUME : Action des ions étrangers au système chaux-acide carbonique

La charge électrique résultant de la présence d'ions étrangers a une importance considérable. L'analyse d'une eau devra donc s'attacher à en fournir les concentrations ioniques C_i .

La charge résultante $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ sera $C_i Z_i$, en faisant intervenir la valeur algébrique de la valence Z_i .

La notation des concentrations en équivalents ou en milliéquivalents/l (mé/l) fournit directement le produit $C_i Z_i$ ou $C_i Z_i . 10^{-3}$.

Nous rappelons que les ions $\overset{++}{Ca}$, $\overset{--}{CO_3}$, $\overset{-}{CO_3H}$, $\overset{-}{OH}$ et $\overset{+}{H}$ n'entrent pas en considération dans ce calcul .

S'il y a un excès d'ions positifs étrangers, la courbe d'équilibre est au-dessous de la courbe normale . A pH égal, l'agressivité est diminuée .

S'il y a un excès d'ions étrangers négatifs, on se trouve généralement en présence d'eaux dures et acides . Une partie des ions $\overset{++}{Ca}$ est évidemment maintenue en solution par la présence des ions négatifs . La courbe d équilibre est au-dessus de la courbe normale. Les phénomènes d'agressivité présentent des aspects différents selon la valeur de $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$

Mais on doit tenir compte de l'augmentation de force ionique produite par les ions étrangers . Plus la valeur absolue de $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ est faible, plus l'action de la force ionique prend de l'importance . Supposons $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ nul. Il est difficile de traduire simplement les effets de la « salinité » sur l'agressivité de l'eau : la courbe d'équilibre et les courbes d évolution au contact de CO_3Ca se trouvent modifiées . Une eau très douce ou très dure devient plus agressive . Toutefois, dans les phénomènes de corrosion, intervient la rapidité de l'attaque . Or, sauf aux pH élevés (supérieurs à 8) , la présence de sels tels que ClNa et $ClNH_4$ n'augmente pas la vitesse de dissolution de CO_3Ca . Il semble même que l'équilibre soit plus long à atteindre . En pratique, l'augmentation d'agressivité ne deviendra importante qu'aux pH élevés .

Dans quelle mesure doit-on tenir compte de toutes ces corrections ?

Si $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ est nul : l'expérience montre qu'une force ionique μ_e, inférieure à 0,01 (58 mg/l de ClNa) ne produit pas d'effets appréciables .

Si $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ est négatif : il sera surtout utile de tenir compte de la valeur de $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$. Toutefois, une salinité importante (par exemple 500 mg)/l de ClNa) modifiera les résultats .

Si $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ est positif : l'action de la force ionique extérieure pourra souvent être négligée .

En tout cas, pour une force ionique extérieure faible et pour $(\overset{+}{A}-\overset{-}{B})$ inférieur, en valeur absolue, à 0,001 (1 mé/l) , on pourra, sans grande erreur, utiliser les courbes d'agressivité iso-pH obtenues dans le cas de l'eau pure .

÷

÷ ÷

÷

C O N C L U S I O N

Nous avons tenté d'éclairer un problème extrêmement complexe, mais dont l'importance, tant sur le plan théorique que pratique, n'a pas échappé à un grand nombre de chercheurs.

Devant l'ampleur du sujet à traiter, nous avons réservé une première partie à l'exposition des recherches antérieures aux nôtres . Nous avons analysé, en détail, les différentes théories, en y ajoutant souvent des commentaires personnels pour en faciliter la compréhension . La plupart des travaux cités ont été publiés dans des revues étrangères . Des compte-rendus en avaient bien paru dans des publications françaises, mais les articles étaient souvent résumés, ou en tout cas, insuffisamment développés . Nous avons donc traduit les textes originaux, ce qui nous a parfois permis de dénoncer des inexactitudes ou des déformations qui s'étaient introduites dans les publications ultérieures .

En possession de tous ces éléments, nous aurions dû nous trouver en face d'une situation singulièrement éclaircie .

Il n'en était malheureusement rien !

Ne voulant rien admettre qui ne fût démontré, nous avons d'abord vérifié la validité des équations de base, communes aux différentes théories . La simultanéité des deux dissociations d'un biacide a été mise en évidence par des expériences effectuées sur des mélanges d'acides . Cette proposition était admise comme une vérité première, mais les développements donnés à ce sujet nous ont paru insuffisants . L'opportunité de l'utilisation de la loi usuelle du « produit de solubilité » pour CO_3Ca a été confirmée par l'expérience.

Les formules déduites de la loi d'action de masse ne sont satisfaisantes que si l'on multiplie « les concentrations ioniques » par un coefficient d'activité qui fait intervenir les autres ions existant en solution. Cette correction est plus importante que ne se l'imaginent certains auteurs qui n'en tiennent pas compte . Malheureusement, elle semble mal connue. car la plus grande liberté préside au choix de l'expression des coefficients d'activité . Nous avons utilisé des formules se rapprochant de celles données par Debye et Hückel, qui ont fait une théorie mathématique de l'action électrique due aux ions en solution . Nous avons aussi tenu compte de la dissociation incomplète de la chaux et du bicarbonate, aux concentrations élevées . Il était nécessaire de faire intervenir simultanément ces deux facteurs de correction, du moins pour la rigueur dela théorie.

Nous avons choisi, pour étudier le système chaux-acide carbonique, les variables pH et $[Ca]$:

- aisément mesurables
- susceptibles de fournir une représentation simple et « parlante »

La courbe d'équilibre obtenue, dont l'équation complète n'avait encore jamais été donnée, a été calculée et est en parfaite harmonie avec les résultats expérimentaux . De nombreuses mesures ont été effectuées dans tout le domaine des pH , alors que, depuis Tillmans, beaucoup de chercheurs avaient bâti leur théorie sans justifier les valeurs numériques de leurs constantes .

Nous avons ensuite apporté une contribution à l'étude de l'agressivité, valeur particulièrement mal exprimée

Un seul auteur, Tillmans en Allemagne, avait tenté d'en donner une mesure, en introduisant la notion bien connue de « gaz carbonique agressif » . Mais comme l'agressivité n'est pas, dans le cas général, proportionnelle au gaz carbonique agressif, dont la détermination est, de plus, malaisée, il en est résulté une confusion ..... , d'ailleurs bien excusable .

Un autre auteur, Langelier, aux Etats-Unis, a bien défini un « indice d'agressivité » mais a précisé, à juste titre, qu'il présentait une valeur qualitative, mais non quantitative . Nos résultats expriment directement, au contraire l'agressivité « vraie » en carbonate de calcium.

Nous avons pu montrer ainsi que les courbes d'agressivité, pour un même pH , passent par un maximum en fonction de la minéralisation.

Il en résulte que, de deux eaux de même pH, celle qui présente la minéralisation la plus faible, peut être la moins agressive, ce qui peut, pour le moins, paraître paradoxal . Les spécialistes avaient d'ailleurs souvent observé ce phénomène sans pouvoir en donner d'explication valable .

Dans le même ordre d'idées, des eaux peu minéralisées et de faible pH, peuvent être moins agressives que des eaux moyennement minéralisées et de pH supérieur à 7 , eaux généralement cataloguées « neutres» et « non agressives » par les laboratoires d'analyses .

C'est pour cette raison que le domaine des eaux « douces » avait toujours été considéré comme plus ou moins mystérieux . On ne s'y hasardait qu'avec circonspection !

Enfin, nous avons généralisé la théorie, en l'appliquant aux eaux contenant des ions étrangers . Le problème se complique rapidement, si l'on tient compte de toutes les modifications apportées au système . Nous en avons tiré quelques conclusions générales qui, nous l'espérons, feront mieux comprendre les phénomènes de variation d'agressivité introduits par les sels contenus dans les eaux naturelles .

L'apparente complexité de notre exposé n'est pas uniquement due à la nécessité d'analyser une littérature abondante, dont la cohérence n'apparaissait guère, mais aussi au souci de ne rien admettre sans vérification expérimentale Ainsi, par exemple, nous avons été amené à effectuer des mesures avec de l'acide carbonique radioactif . Cette méthode était la seule à présenter, pour les pH très alcalins voisins de 12 , une sensibilité suffisante .

Dans ce domaine, en effet, les concentrations de « gaz carbonique » combiné sont inaccessibles aux méthodes chimiques habituelles .

Ces mesures nous ont permis de vérifier le bien fondé des équations théoriques .

Nous espérons ainsi avoir :

- *contribué à simplifier les notions et les mesures d'agressivité ,*
- *apporté une justification de l'emploi des équations théoriques ,*
- *fourni aux techniciens de l'eau, un outil d'un maniement facile .*

BIBLIOGRAPHIE

1 - SCHLÖSING, Th - C.R. Soc. Biol. Paris - 74 - p. 1552 (1872)

Schlösing a étudié l'action du gaz carbonique sur la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau. Il a établi qu'en introduisant dans une solution aqueuse de CO_3Ca, un mélange de gaz carbonique et d'air, une certaine quantité de carbonate passe en solution sous forme de bicarbonate, et a formulé la loi expérimentale suivante :

$x^m = K_o y$ avec : x = pression partielle de CO_2 dans le mélange gazeux.
y = la moitié du CO_2 du bicarbonate

m et K_o sont des coefficients fonctions des concentrations.

Solubilité du carbonate de Ca (calcite) dans l'eau pure : 13,1 mg/l à 16° C

2 - ENGEL - C.R. Ac. Sc. 101-949 (1885) et Ann. Chim. Phys. 13-346 (1888)

3 - WINKLER - Ber. 24 - 89 (1891) - Solubilité du gaz carbonique : un mélange trop turbulent du gaz et du solvant donnerait une trop forte valeur de la solubilité.

4 - KOHLRAUSCH et ROSE Zeitschr. f. phys. Chem. 12 - 234 (1893)

Ont étudié la solubilité de la calcite, de l'aragonite et du carbonate amorphe, entre 2 et 34° , par des mesures de conductibilité électrique

	Calcite	Aragonite
25° C	14 mg/l	16 mg/l
50° C	16 mg/l	18 mg/l

5 - TREADWELL et REUTER - Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1898)

Action du gaz carbonique sur un lait de chaux

6 - HEYER - (Origine et explication de l'attaque du plomb par l'eau des canalisations). Dessau. Paul Baumann (1898)

L'auteur détermine la quantité de gaz carbonique agressif dans les eaux naturelles par « L'essai au marbre ».

7 - BOHR Chr - Ann. Phys. und Chem. - 68 - 500 (1899)

Définition et méthode de détermination des coefficients d'invasion et d'évasion des gaz en dissolution dans les liquides. Valeur des coefficients d'absorption du CO_2 pour l'eau et le chlorure de sodium.

8 - WALKER et CORMACK - J. Chem. Soc. - 77 - 5 (1900)

Première constante de dissociation de l'acide carbonique.

9 - FOOTE - Zeitschr. f. phys. Chem. 33 - 740 (1900)

Solubilité de CO_3Ca. Confirme les valeurs de Kolrausch

10 - BODLÄNDER - Z. Physik. Chem. 35-23 (1900)

L'auteur a trouvé la relation suivante, entre le gaz carbonique semi-combiné et libre, pour les solutions de CO_3Ca dans l'eau contenant du gaz carbonique :

$CO_3H = 12{,}69 \sqrt[3]{k\,(CO_2)}$ Prod. de solub. du CO_3Ca : $21{,}4 . 10^{-10}$

Il a aussi calculé la seconde constante de dissociation de l'acide carbonique.

11 - Mc COY - Am Chem. J. 29 - 437 (1903)

Etude de l'équilibre $MCO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,MCO_3H$ dans lequel M est l'un des métaux alcalins. Ce travail expérimental sert de base au calcul du rapport K_1/K_2 des constantes de dissociation de l'acide carbonique. Cet auteur trouve $K_2 = 6 . 10^{-11}$ à 25° C.

12 - Cameron , Bell et Robinson - J. Phys. Chem. 11- 414 (1907)

Cameron , Robinson - « « 11-577 (1907)

Solubilité de CO_3Ca dans des solutions de SO_4Ca différemment saturées. Influence de la « force ionique » sur l'activité .

13 - MAYER et KLEINER - J. Gasbel . u. Wasserversg . Nr 21 (1907)
Action de l'eau contenant du CO_2 sur le carbonate de Ca . Les résultats sont en accord avec ceux de Schlösing .

14 - JOHNSTON . J. - J. Am. Chem. Soc. 30 - 1359 (1908)
Energie de formation de la réaction :
$Ca(OH)_2(s) = CaO(s) + H_2O(g)$: $\Delta F = 25870 - 31,67\ T$

15 - SEYLER et LLOYD - J, Chem. Soc. 95 - 1347 (1909)
Détermination de la solubilité dans les solutions de sels hétéro-ioniques (solubilité de CO_3Ca dans les solutions de SO_4Ca)

16 - STIEGLITZ . J. - « The Relation of Equilibrium between the Carbon Dioxide of the Atmosphere and the Calcium Sulfate, Calcium Carbonate, and Calcium Bicarbonate in Water Solutions in contact with it« dans « The Tidal and other Problems» par T.C. Chamberlin Carnegie Ins. Publ. n. 107 (1909)

A partir des données de Mc Coy, l'auteur trouve $K_2 = 5,4 . 10^{-11}$ à 25° C ou $7,10^{-11}$ d'après Kolthoff .

17 - HASSELBACH - Bioch. Z. 30 - 317 (1910)
Première constante d'ionisation de l'acide carbonique .

18 - JOHNSTON J. - J. Am. Chem. Soc. 32 - 938 (1910)

19 - Mc COY et SMITH - J. Am. Chem. Soc. 33 - 468 (1911)
Système carbonate-bicarbonate de Ca en solution aqueuse . A 25° C, pour une pression de CO_2 au-dessus de la solution, supérieure à 15 atm. la phase solide stable est le bicarbonate . $K_{CO_3Ca} = 1,01 . 10^{-8}$

20 - TILLMANS J. et HEUBLEIN O Gesundheitsingenieur 34 - 669 1912
Les auteurs mélangent de l'eau contenant du CO_2 et de la poudre de marbre en excès . Il y a alors formation d'une certaine quantité de bicarbonate qui, pour rester en solution, nécessite la présence dans l'eau de « CO_2 équilibrant » . CO_2 équil. = $(CO_2\ s/c)^2 . (CaO) . K$

Une table donne le CO_2 équilibrant en fonction de la « dureté » de l'eau ; ces résultats sont aussi publiés sous forme de courbe .

Si une eau naturelle contient une quantité de CO_2 libre, supérieure à la quantité de CO_2 d'équilibre nécessaire, l'excès est appelé « CO_2 agressif » .

21 - AUERBACH - Ges. Ing. 35-869 (1912)
Complète les travaux de Tillmans

22 - KENDALL - Phil. Mag. 23 - 958 (1913) - Solubilité de CO_3Ca dans l'eau -
Les mesures sont faites avec de l'eau pure (conductibilité : $0,7 . 10^{-6}$) et sans CO_2

	Calcite mg/l	Aragonite mg/l	CO_3Ca précipité
25° C	14,3	15,28	14,45
50° C	15,0	16,17	15,1
100° C	17,79	19,02	18,1

En présence d'air contenant $3,69 . 10^{-4}$ parties de CO_2, il a trouvé 46,1 mg/l à 25° C et 29,25 à 50° C .

23 - TILLMANS - J. Gasbel 56 - 352 (1913) Méthodes de détermination du CO_2 agressif pour le calcaire, dans l'eau.

24 - MICHAELIS et RONA - Bioch. Z. 67 - 189 (1914) - Mesure de la première constante de dissociation par la méthode potentiométrique $K_1 = 4,40.10^{-7}$ à 22°

25 - WELLS R.C. - J. Wash. Ac. Sc - 5 - 617 (1915) - Variation de la solubilité de la calcite avec la température (0 à 20° C)

26 - JOHNSTON - J. Am. Chem. Soc. 37 - 2001 (1915) Produits de solubilité du calcium et du magnésium.

27 - LEWIS et RANDALL - J. Am. Chem. Soc. 37 - 458 (1915) et « Thermodynamics »
Constantes d'ionisation de l'acide carbonique. A partir des travaux de Mc Coy, ces auteurs trouvent, pour le rapport K_1/K_2, les valeurs : 6.300, 9.400 et 8.700

28 - JOHNSTON J. et WILLIAMSON E D - J. Am. Chem. Soc. 38 - 975 (1916) « The complete Solubility Curve of Calcium Carbonate »
La théorie des auteurs est générale, mais des valeurs numériques sont données pour les sels de calcium.

Si l'on augmente à partir de 0 la pression partielle P de CO_2, au-dessus de la solution saturée d'hydroxyde, on obtient d'abord une augmentation apparente de la solubilité, avec formation de carbonate et de bicarbonate. Pour une pression P_1, la phase solide «hydroxyde» disparait et il y a précipitation de carbonate (nouvelle phase solide). La solubilité du carbonate diminue ensuite, jusqu'à ce que l'on atteigne la pression partielle P_o de CO_2 ; la formation de bicarbonate devenant alors la réaction prédominante, la solubilité augmente constamment, jusqu'à ce que l'on atteigne la valeur de la pression P_2, pour laquelle le bicarbonate devient la phase solide stable. La solubilité totale décroît ensuite très lentement avec l'augmentation de la pression de CO_2.

Un graphique donne la concentration des différents ions du système : $CaO-H_2O-CO_2$, en fonction de la pression partielle P du CO_2 (en coordonnées logarithmiques).

A partir de la loi d'action de masse, les auteurs calculent, pour la calcite :

$P_1 = 2,6.10^{-14}$ atm à 16° C
$P_o = 3,73.10^{-7}$ « « (et 4.10^{-7} à 18° C)
$P_2 = 15$ « 25° C

Les considérations thermodynamiques donnent, elles : $P_1 = 8,3.10^{-14}$

Une table donne la solubilité de la calcite en fonction de P. Le minimum est 15,9 ppm (pour $P = 3,73.10^{-7}$), le maximum est 2000 ppm ($P = 3,16.10^{-14}$)

Une autre table donne la variation de la constante du produit de solubilité de la calcite K'_c à différentes températures (0 à 30° C).

On a : $\log K'_c = \bar{8},087 - 0,006\ t$

A 15° : $K'_c = 0,99.10^{-8}$

Cette très importante théorie ne semble pas avoir reçu une vérification expérimentale suffisante.

29 - KENDALL - J. Am. Chem. Soc - 38 - 1480 (1916)
Constante de dissociation de l'acide carbonique : A 25° : $K_1 = 3,5.10^{-7}$

30 - HASSELBACH - Bioch. Z..78 - 119 (1916-1917)
Constante de dissociation de l'acide carbonique :
Par interpolation : à 25° $K_1 = 4,27.10^{-7}$

31 - CAVAZZI - Gazz. Chim. Ital. II 46 - 122 (1916)
Solubilité de CO_3Ca dans l'eau à 0 - 15° et 1 atm. de CO_2

32 - JOHNSTON, MERWIN, WILLIAMSON - Am. J. Sci. - 41 - 473 (1916)
Les trois formes cristallines de CO_3Ca

33 - JOHNSTON - J. Am. Chem. Soc. - 38 - 947 (1916)
Détermination de l'acide carbonique, combiné et libre, particulièrement dans les eaux naturelles.

34 - SEYLER et LLOYD - J. Chem. Soc. 111 . 138 - 994 (1917)
Seconde constante de dissociation de l'acide carbonique : $K_2 = 4,3.10^{-11}$ à 25° C

35 - GREENFIELD et BAKER - Ind. Eng. Chem. 12 - 989 (1920)
Relation entre la concentration en ions hydrogène et la teneur en CO_2 des eaux naturelles

36 - OSAKA - Journ. Tokyo Chem. Soc. 41 - 453 (1920)
Calcul du produit de solubilité de CO_3Ca à partir des expériences de Mc Coy et Smith, et en utilisant ses propres expériences .
Avec $K_1 = 3,5.10^{-7}$ $K_2 = 4,91.10^{-11}$
$K_{CO_3Ca} = 0,724.10^{-9}$

37 - KOLTHOFF - Z. Nahr. Genussm. 41 - 97 - (1921)
Calcul et détermination de la teneur en acide carbonique actif dans les eaux potables .

38 - BÄCKSTRÖM - Z. Phys. Chem. 97 - 179 (1921)
Solubilité de la calcite et aragonite à 9 , 25 et 35° et approximativement 1 atm de CO_2

39 - CADY, ELSEY et BERGER - J. Am. Chem. Soc. 44 - 1456 (1922)
Solubilité du gaz carbonique

40 - KOLTHOFF - Z. Nahr. Genussm. - 43 - 184 (1922)
Acide carbonique actif et concentration des ions H dans l'eau
C^te de dissociation de CO_3Ca : $K_c = 1,6.10^{-8}$

41 - OSAKA - Mem . Coll. Sc. Kyoto - 5 - 131 (1922)
Constante du produit de solubilité de CO_3Ca : $K_c = 0,724.10^{-9}$ à 25° C.

42 - WAGNER A. et ENSLOW L.H. - J. Am. Wat. Works Ass. 9 - 373 (1922)
« Applied Hydrogen-ion Concentration » . Utilité de la connaissance du pH dans l'établissement des filtres . Relation entre alcalinité et CO_2 .

43 - MITCHELL - J. Chem. Soc. 123 - 1887 (1923)
Solubilité de la calcite à 25° C et 4 - 24 atm. de CO_2

44 - SHIPLEY et Mc HAFFIE - J. Soc. Chem. Ind. 42 - 310 T (1923)
Influence de SO_4Ca sur le pH des solutions de carbonate de calcium

45 - TILLMANS et KLARMAN - Z. Angew. Chemie , 94 - (1923)

46 - KLINE - « Dissertation » Yale Univ. (1923) . Expériences sur la solubilité de la calcite à 25° C.

47 - MÜNDLEIN A - Gas u. Wass. 13 (mars 1924)
Etude de l'agressivité d'une eau et méthodes d'adoucissement

48 - HAENEL - J. Prakt . Chem. 107 - 165 (1924)
Solubilité de CO_3Ca dans l'eau à 18° et 10 - 56 atm. et jusqu'à 50° à 56 atm.

49 - HASTINGS et SENDROY - *J. Biol. Chem. 65 - 445 - (1925)*
Constantes de dissociation de l'acide carbonique :
$K_1 = 4,68.10^{-7}$ à 38° C
$K_2 = 6,03.10^{-11}$ « ($5,51.10^{-11}$ à 25°)

50 - HARNED - J. Am. Chem. Soc. 47 - 930 - (1925)
Constante du produit de dissociation de l'eau

51 - BÄCKSTROM - J. Am. Chem. Soc. - 47 - 2432 - (1925). - Solubilité de la calcite

52 - GIBSON, WICKHOFF et MERWIN - Am. J. Sc. 10 - 325 - (1925)
Les trois formes cristallines de CO_3Ca

53 - BAYLIS - J. Am Wat. Works Ass. 18 - 598 (1926)
Protection des conduites métalliques contre la corrosion .

54 - WALKER , BRAY, JOHNSTON - J. Am. Chem. Soc. 49 - 1235 (1927)
Equilibre des solutions de carbonates alcalins .
En utilisant les valeurs de la première constante de dissociation de l'acide carbonique, fournies par Kendall ($K_1 = 3,5 . 10^{-7}$ à 15° et $4,23 . 10^{-7}$ à 37°) ces auteurs obtiennent $K_2 = 3,85 . 10^{-11}$ à 25° et $5,46 . 10^{-11}$ à 37° .

55 - HAASE - Wasser und Gas - 19 - 73 (1928)
Détermination du gaz carbonique agressif pour le calcaire .

56 - FREAR et JOHNSTON - J Am Chem. Soc. 51 - 2082 - (1929)
Solubilité de la calcite dans l'eau à 25° en présence de CO_2 , à des pressions variant de $3 . 10^{-4}$ à 1 atm. (Travail expérimental de W.D. Kline)
Pour $3,1 . 10^{-4}$ atm. , la solubilité de la calcite est de 52 p.p.m.
1 « « « « « 900 «
et, d'après Kline, pour 10 atm. , la solubilité est de 2250 ppm
Constante du produit de solubilité de la calcite , à 25° C :
$K_c = 4,8 . 10^{-9}$
Solubilité de la calcite dans des solutions de sulfate de calcium et de chlorure de sodium (pression partielle de CO_2: 0,1 à 1 atm.)

57 - TILLMANS, HIRSCH, SCHILLING - Gas u. Wasserfach - 72 - 49 (1929) et Z. Unters. d. Lebensm. 58 - 33 (1929)
Auto-protection des conduites en fer par l'eau froide des canalisations. L'acide carbonique dissous dans l'eau est absorbé par $Fe(OH)_3$. Il y a alors destruction de l'équilibre carbonate-bicarbonate-gaz carbonique, et précipitation de CO_3Ca dans les canalisations .

58 - TILLMANS J. - Vom Wasser - 4 - 13 (1930)
Etat actuel de la désacidification de l'eau potable

59 - MÜLLER et LÜBER - Z. Anorg Chem 190 - 427 (1930)
$K_1 = 3,06 . 10^{-4}$

60 - TILLMANS J , HIRSCH P et LÜRMANN H - Gas u. Wasserf. n. 48 à 52 (1931)
Nouveau procédé de désacidification de l'eau .
La désacidification est obtenue par passage de l'eau sur un filtre contenant du CO_3Mg calciné à 570 d° C. Avec de l'eau douce, ce filtre opère 5 ou 6 fois plus vite que le filtre au marbre. Avec les eaux dures, on élimine complètement le CO_2 agressif, ce que l'on ne pouvait pas obtenir avec le filtre au marbre .

61 - KAUKO - Ak. Abhandlung Helsinki (1932)
Etude du système Base-Gaz carbonique-Eau, en solutions étendues . L'auteur fait une théorie mathématique du système en écrivant 6 équations (5 équations d'équilibre et une de neutralité électrique) à 8 inconnues. Deux inconnues sont choisies comme variables indépendantes

62 - TILLMANS - «Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser« » 2° éd. - - W. Knappe, Halle (1932)

63 - Mc INNES D.A. et BELCHER D. - J. Am. Chem. Soc. 55 - 2630 (1933)
Constantes d'ionisation thermodynamiques de l acide carbonique .
Détermination à 25° C des constantes de dissociation de l'acide carbonique, en utilisant les cellules galvaniques sans liquide de jonction et des électrodes de verre
$K_1 = 4,54 . 10^{-7}$ $K_2 = 5,61 . 10^{-11}$

64 - HARNED H.S. et HAMMER W.J. - J. Am. Chem. Soc. 55 2194 (1933)

La constante d'ionisation de l'eau et la dissociation de l'eau dans les solutions de chlorure de potassium à partir des f.e.m. des cellules sans liquide de jonction .

Constante de dissociation de l'eau en fonction de la température :

$K_w = 0,115.10^{-14}$ à 0° C
$= 1,008$ « à 25° C
$= 9,637$ « à 60° C etc.....

65 - GIRARD - L'Eau - Juillet 1933
Les eaux acides

66 - SCHMIDT R. - Annuaire vom Wasser - 8 - 38 (1934)
Influences sur l'équilibre chaux-gaz carbonique

67 - EVANS U.R. - J. Soc. Chem. Ind. - 43 - 321 (1934)

68 - NAUMANN - Zeits. Ver. Deutsch. Ing. 78 - 472 (1934)

69 - SHEDLOVSKY T. Mc INNES D.A. - J. Am. Chem. Soc. 57 - 1705 (1935)

La première constante d'ionisation de l'acide carbonique, de 0° à 38° C, à partir de mesures de conductibilité .

$K_1 = 2,61.10^{-7}$ à 0° C
$= 4,05.10^{-7}$ à 20° C
$= 4,52$ « à 30° C

70 - Mc INNES D.A. et BELCHER D. J. Am. Chem. Soc. 57 - 1683 (1935)

Constantes d'ionisation thermodynamique de l'acide carbonique à 38° C, à partir de mesures de f.e.m.

$K_1 = 4,91.10^{-7}$ $K_2 = 6,25.10^{-11}$

71 - BAYLIS J.R. - J. Am. Wat. Works As. 27 - 220 (1935)
Traitement de l'eau pour prévenir la corrosion .

L'auteur préconise le contact prolongé avec du marbre de l'eau à examiner . Une augmentation de l'alcalinité et du pH indique une eau agressive .

72 - KAUKO Y. et CARLBERG - Z. Phys. Chem. 173 A - 141 (1935)

73 - KAUKO Y. et MANTERE U. « « 176 A - 187 (1936)

Constantes de dissociation de l'acide carbonique :

$K_1 = 3,12.10^{-7}$ à 18° C
$K_2 = 5,16.10^{-11}$ «

74 - LANGELIER W.F. - J. Am. Wat. W. As. - 28 - 1500 (1936)

Contrôle analytique des traitements de l'eau contre la corrosion . L'auteur émet une théorie concernant le système carbonate-bicarbonate-gaz carbonique dans l'eau et recherche le pH de saturation pH_s (valeur pour laquelle une eau d'alcalinité et de teneur en Ca données, n'est ni sursaturée, ni sous saturée en CO_3Ca) , en appliquant simultanément la loi d'action de masse à la dissociation du carbonate, à la seconde dissociation de l'acide carbonique, et à la dissociation de l'eau ; une quatrième équation exprime la neutralité électrique de l'ensemble .

$$(\overset{++}{Ca}) \cdot (\overset{=}{CO_3}) = K'_s$$

$$\frac{(\overset{+}{H}) \cdot (\overset{=}{CO_3})}{(\overset{-}{CO_3H})} = K'_2$$

$$(\overset{+}{H}) \cdot (\overset{-}{OH}) = K_w$$

$$(Alc.) + (\overset{+}{H}) = 2(\overset{=}{CO_3}) + (\overset{-}{CO_3H}) + (\overset{-}{OH})$$

d'où, en combinant et en corrigeant le terme « Alcalinité »

$$pH_s = (pK'_2 - pK'_s) + pCa + p\left[Alc. + (\overset{+}{H}) - \frac{K_w}{(\overset{+}{H})}\right] + \log\left[1 + \frac{2K'_2}{(\overset{+}{H_s})}\right]$$

(cette équation se simplifiant dans de nombreux cas)

La différence algébrique entre le pH actuel de l'eau et son pH_s calculé est «l'indice de saturation en carbonate de calcium» . Si cet indice est positif, il y a sursaturation et tendance à cristallisation; s'il est négatif, il y a sous-saturation et tendance à dissoudre du carbonate .

Les valeurs K'_s et K'_2 tiennent compte de «l activité» et se déduisent des vraies constantes thermodynamiques par utilisation de l'équation de Brönsted-La Mer qui donne pour le coefficient d'activité f :

$$- \log f = 0,5\ v^2\ \sqrt{\mu}$$

L'augmentation de salinité augmente la solubilité de CO_3Ca , alors que l'augmentation de température la diminue, tout en augmentant la corrosion .

75 STROHECKER R. - Z. f. Anal. Chemie 107 - 321 - (1936)

Nouvelle méthode pour déterminer l'agressivité des eaux .

L'auteur combine l'équation de Tillmans :

$$CO_2 \text{ libre} = (CO_2 \text{ comb.})^2 . CaO.K$$

et les équations suivantes : (en appliquant la loi d'action de masse à la double dissociation de l'acide carbonique)

$$\frac{(\overset{+}{H}) . (CO_3H)}{CO_2} = K_1$$

$$\frac{(\overset{+}{H}) . (CO_3)}{(CO_3H)} = K_2$$

Il vient alors : pH d'éq. = 11,49 - log (CaO) - log (CO_2 comb.)

Ceci évite la recherche du CO_2 libre nécessaire pour appliquer la formule de Tillmans :

pH d'éq. = 6,3 - log CO_2 libre (mg/l) + log Alc. (mg/l CO_3 Ca)

76 - BAYLIS J.R. - Cast. Iron Pipe News - 19 (av. 1936)
Traitement des eaux acides

77 - WOLFE Th - J. New England W. W. As. 50 - 414 (1936) - Revêtement des tuyaux. Rappel des courbes de Baylis . Conditions de pouvoir incrustant et agressif .

78 - HARNED H.S. et COOK M.A. - J. Am. Chem. Soc. 59 - 2304 (1937)
Produits des coefficients d'activité ionique et ionisation de l'eau .

79 - SHEDLOWSKY - Mc INNES - J. Am. Chem. Soc. 59 - 503 (1937)
Détermination des coefficients d'activité à partir des potentiels de cellules de concentration.

80 - STROHECKER R - Vom Wasser 12 - 128 (1937)
Détermination de l'agressivité des eaux.

L'auteur rappelle sa formule de détermination du pH d'équilibre dont la supériorité sur celle de Tillmans provient de l inutilisation du titrage avec la phénolphtaléine comme indicateur. Alors que le point équivalent du bicarbonate de soude a lieu pour un pH de 8,3 (en réalité ce pH est compris entre 8,3 et 6,3 , suivant la concentration), la phénolphtaléine vire au pH de 7,8 (et non 8,3 comme le croit Tillmans) .

La formule de Strohecker est une forme simplifiée de la formule de Langelier, mais elle conduit à des résultats encore meilleurs dans le cas des applications numériques données par Langelier lui-même .

81 - DEBYE - HÜCKEL - BRÖNSTED - Chemiker Taschenbuch - Berlin III - 478 (1937)

La théorie de l'activité indique que la présence d'électrolytes étrangers influe profondément sur la solubilité des sels peu solubles comme le carbonate de calcium.

82 - POLYACHENKO M.M. - Nauch. Zapiski Sak. Prom - 14 n 4 - 44 (1937)
Solubilité de la chaux dans l'eau, à différentes températures .

La solubilité de la chaux à différentes températures est donnée par :

$$Z = 0,1349 - 0,000649.t - 0,00000157.t^2$$

Formule dans laquelle Z est la solubilité de CaO en pourcentage et t la température

83 - KAUKO Y. et AIROLA A.K. - Suomen Kemist. 10B - 7 (1937) et Z. Phys. Chem. A 179 - 307 (1937)
Seconde constante de dissociation de l'acide carbonique.
$K_2 = 3,19.10^{-11}$ à 0° C
$= 5,73.10^{-11}$ à 25° C
$= 7,35.10^{-11}$ à 38° C

84 - PIOGER R. - Ann. Min. Agric. Eaux et Génie Rural - fasc. 66 (1937)
Rapport sur les dosages et essais effectués sur l'eau de Bischwiller (Bas Rhin)
L'auteur étudie l'équilibre CO_2 - CO_3H_2 - CO_3Ca, et l'invasion et évasion de l'acide carbonique dans l'eau pure.

HIRTZ G. et PIOGER R. - Ann. Min. de l'Agric. Eaux et Génie rural (1937)
Rapports sur les dosages d'essai de Bischwiller.

85 - KOLTHOFF I.M. et ROSENBLUM C. Acid-Base Indicators
Mc Millan Co - N.Y. (1937) p. 67
Constante de dissociation de l'eau : $\log K_w + 0,5 \sqrt{\mu} - 0,58\mu = \log K'_w$

86 - HAASE - Ver. Wass. Bod. u. Lufthyg. 13 - 29,331 (1937)
Petites informations pour les membres de l'association

87 - HOOVER C.P. - J.A.W.W.A. 30 - 1802 (1938)
Application pratique de la méthode de Langelier.
L'auteur publie un nomogramme de Merril L. Riehl obtenu à partir de la formule de Langelier, et qui fournit graphiquement le pH_s de l'eau analysée.

88 - De MARTINI F.E. - J.A.W.W.A. 30 - 85 (1938)
Corrosion et indice de saturation en carbonate de Ca de Langelier. L'auteur examine de nombreux résultats d'analyses destinées à vérifier la formule de Langelier. Après contact avec CO_3Ca, le pH_s observé ne diffère du pH_s calculé que de 0,07 au maximum.
D'autre part, l'auteur compare la teneur en CO_2 libre, calculée en appliquant la loi d'action de masse, à la première dissociation de l'acide carbonique et la teneur en CO_2 libre titrée. De mauvais résultats sont obtenus avec la phénolphtaléine comme indicateur (virage à pH 7,9 au lieu de 8,3) En titrant effectivement jusqu'à pH 8,3, la concordance est à peu près satisfaisante
Des formules obtenues par Langelier permettent de calculer la teneur en carbonate, bicarbonate acide carbonique et hydroxyde, à partir de l'alcalinité, du pH (ces formules, basées sur la loi d'action de masse, font intervenir les constantes de dissociation de l acide carbonique et de l'eau).

89 - SCHOELLER H. - Ann. Phys. et Chimie - n. 8 - 199 (1938 II)
Corrosion interne des canalisations d eau.
Suivant la composition des eaux, les conduites devront être en ciment, en fer ou en fonte. Le graphique de Mundlein donne les zones d'attaque pour le fer et le CO_3Ca et les vitesses de dissolution, en fonction du CO_2 semi-combiné et libre.

90 FRANQUIN J. et MARECAUX P. Communication faite au XVIII Congrès de Chimie Industrielle de Nancy (1938)
Etude de l'équilibre CO_3Ca-CO_2-OH_2 - Théorie des eaux douces.

91 - VERAIN M. et FRANQUIN J. - Communication faite au XVIII Congrès de Chimie Ind. Nancy (1938)
- Détermination de l'agressivité d'une eau douce.
Ces auteurs admettent que l équilibre du système CO_3Ca CO_2 OH_2 est basé sur la solubilité du carbonate de calcium, et construisent la courbe d équilibre $[\overline{CO_3}]\ [\overset{++}{Ca}] = K_s$, dans le système d axes - CO_2 semi-combiné (soit $1/2\ [CO_3\overline{H}]$) + CO_2 libre et CO_2 combiné (soit $1/2\ [CO_3\overline{H}] + [\overline{CO_3}]$).
Ils admettent aussi l'hypothèse d'Orlow, selon laquelle les solutions de bicarbonates de Ca sont stables à température ordinaire La présence de «CO_2 d équilibre » (pour des concentrations de bicarbonate supérieures à $5,67.10^{-4}$ mol/l) ne vient pas de l'instabilité de l'ion CO_3H, mais du fait que la relation $[CO_3].[Ca] = K_s$ doit toujours être vérifiée.

Si le point figuratif d'une eau est au-dessous de la courbe d'équilibre, l'eau est agressive pour le calcaire .

92 - FRANQUIN et MARECAUX P Communication faite au XVIII Congrès de Chimie Ind. Nancy (1938)

Etude de l'équilibre $CO_3Ca - CO_2 - OH_2$. Cas général (Eaux douces, Eaux dures)

93 - EMSCHWILLER G. et CHARLOT G. - C.R. Ac. Sc. 1115 (1938) II

Solubilité de CO_3Ca dans les sels ammoniacaux .

Si l'on confond concentrations et activités, il est aisé d'établir :

$$[Ca^{++}]^2 = K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}\right)$$

K_1 et K_2 sont les constantes d'acidité de l acide carbonique .

K_s le produit de solubilité du carbonate de calcium

Pour étudier la solubilité du carbonate de calcium, en fonction du pH de la solution, les auteurs ont effectué l'addition, soit d'acide chlorhydrique, soit de chlorure d'ammonium .

Pour un même pH, la solubilité est beaucoup plus forte dans le cas de l'addition de sels ammoniacaux, ceci étant dû à l'action des forces inter-ioniques .

	solubilité Mg/l	
pH	add. ClH	add. $ClNH_4$
7,8	139,5	322
7,55	187,5	659
7,4	224	876

La solubilité de CO_3Ca dans l'eau pure serait de 12,4 mg/l à 18° C (pH 10, 1)

94 - PIOGER R. - Journées de la Corrosion - Paris - Nov. 1938

L'auteur examine la méthode de Tillmans, et commente le graphique de Baylis (pH en fonction de l'alcalinité)

95 - EVANS - J. Soc. Chem. Ind 47, 58 T (1938)

96 - EVANS - Journées de la Corrosion - Paris (Nov. 1938)

97 - EVANS - *Journées de la lutte contre la Corrosion (1939)*

Effet du traitement de l'eau sur la corrosion

98 - KAUKO Y et ELO H - Z. Phys. Chem. 184 - 213 (1939)

Première constante de dissociation de l'acide carbonique

$K_1 = 2,33.10^{-7}$ à 0° C

$K_1 = 3,46.10^{-7}$ à 25° C

99 - RUDOLFS W et WONG T T. J. Am. Wat. W. As. - 31 - 1909 (1939)

Relation entre le CO_2 et le contenu minéral de l'eau et sa corrosivité .

Un certain nombre d'eaux de surface et de puits sont analysées et leur corrosivité pour le fer est déterminée par différentes méthodes .

La corrosion initiale est due au « facteur primaire» oxygène et la concentration en CO_2 intervient comme 2ème facteur .

Des résultats de sens différent sont souvent obtenus, suivant que l'on considère les eaux de surface ou de puits .

100 - *Anonyme* : Chemiker Taschenbuch 2° partie p. 278 (1939)

Solubilité du carbonate de Ca dans l'eau pure, à 25°

Calcite : 14,33 mg/l Aragonite 15,28 mg/l CO_3Ca précipité : 14,55 mg/l

101 - FRANQUIN J. et MARECAUX P. Journées de la lutte contre la corrosion (1939) Etude de l'équilibre $CO_3Ca - CO_2 - OH_2$, consacré aux eaux salines.

Graphique et applications graphiques.

Pour les eaux minéralisées, le calcul de la constante du produit de solubilité de CO_3Ca fait intervenir la force ionique

$$\mu = 1/2 (C_1 V_1^2 + C_2 V_2^2 + \dots)$$

(C et V étant la concentration et la valence des différents ions dans la solution)

et : $pK_s = 8,32 - 4\sqrt{\mu}$ (d'après Brönsted)

La courbe d'équilibre est alors remplacée par les courbes R = Cte, R étant calculé à l aide de l'équation

$$R = \log \frac{1}{[Ca^{++}]} + 4\sqrt{\mu} - 2,32$$

102 - MOORE E.W. - J. Am. Wat. W. As. - 31 - 51 (1939)

Détermination graphique du CO_2 et les trois formes d'alcalinité.

Reprenant les équations de De Martini (qui les avait lui-même empruntées à l'étude de W.F. Langelier), l'auteur en déduit des graphiques donnant : CO_2 libre, $[CO_3H^-]$, $[CO_3^{--}]$ et $[OH^-]$ en fonction de l'alcalinité et du pH de l'eau

Effet de la température :

La C^te de dissociation de l'eau varie beaucoup avec la température :

$K_w = 1.10^{-14}$ à 25° C
$= 0,593.10^{-14}$ 18° C
$= 0,116.10^{-14}$ 0° C

Effet de la concentration de sels dissous

L'auteur utilise les formules de Mc INNES et BELCHER :

μ est la force ionique

$$\log K'_1 = \log K_1 + 0,119\ \mu$$

$$\log K'_2 = \log K_2 + 0,382\sqrt{\mu}$$

et de Kolthoff et Rosenblum

$$\log K'_w = \log K_w + 0,5\sqrt{\mu} - 0,58\ \mu$$

103 - MOHLER et HARTNAGEL Monatsbulletin - Juin 1939

Note sur l'essai au marbre, comparé avec les résultats de Tillmans et Strohecker

104 - BIHET O.L. et GOLDSTEIN Revue Univ. des Mines - Août 1939 (Journées de la Corrosion - Liège Fév. 1939)

Bihet : Equilibre $CO_3Ca - CO_2 - OH_2$ - Facteurs influençant l'équilibre (ions Ca^{++}, Na^+) Commentaire de Strohecker et de Langelier.

Goldstein : méthode de mesure de la corrosion

105 - KENDALL V.V. - Proc. Am. Soc. Testing Materials - 40, 1317 (1940)

Revue des données concernant la relation entre la corrosivité de l'eau et son analyse chimique

106 - FREGL J. - J. Am. Wat. W. As. 1428 (Août 1940)

Calcul simplifié du CO_2 en équilibre dans l'eau naturelle et application pratique

107 - WETTE H. - Gas. u. Wasserf. 83 - 37 (1940)

Influence de la minéralisation sur l'équilibre chaux-acide carbonique

108 - HARNED H.S. et SCHOLES S.R. - J. Am. Che. Soc. 63 - 1706 (1941)

C^te d'ionisation de $CO_3\bar{H}$ de 0 à 50°

$K_2 = 2,36.10^{-11}$ à 0° C
$= 4,20.10^{-11}$ à 20° C
$= 6,73\ 10^{-11}$ à 50° C

109 - GUILLERD - Ann. Hyg. Pub. Ind. et Soc. - 19 n. 5 (1941)
Courbes d'isoagressivité des eaux

110 - SCHOELLER H. - Bull. de la Soc. Géol. de France t. XI (1941)
Solubilité des sels, influence des concentrations, constance de CO_3

111 - RIDDICK T. - Water W. and Sew. p. 291 (1941)
Mécanisme de corrosion des tuyaux d'eau et formules préconisées pour l'indice de la corrosion.

112 RIDDICK T. - J. Am. Wat. W. As. 33 - 172 (1941)
Difficultés courantes en traitement des eaux.

113 - LARSON T.E. et BUSWELL A.M. - J. Am. Wat. W. As. 34 - 1667 (1942)

Indice de saturation en carbonate de calcium et interprétation de l'alcalinité.

En appliquant simultanément la loi d'action de masse à la dissociation de l'eau, du carbonate de calcium, aux deux dissociations de l'acide carbonique, et en tenant compte de l'équilibre électrique, les auteurs obtiennent l'équation suggérée par Tillmans, Langelier, Strohecker, sous des formes variées :

$$pH\ d'éq. = pK'_2 - pK'_s - \log [Ca^{++}] - \log (Alc.) + \log \left(1+2K'_2/[\overset{+}{H}]\right)$$

K'_2 et K'_s étant, l'une, la deuxième C^te de dissociation de l'acide carbonique, l'autre, la C^te de dissociation du carbonate de Ca, après correction, pour tenir compte dans chaque cas, de la force ionique.

Cette équation donne souvent des résultats insuffisants : des corrections convenables doivent être faites pour la salinité et la température

Corrections de salinité

Les valeurs de K_2 étaient souvent obtenues par :

$$pK'_2 = pK_2 - 0,382\sqrt{\mu}$$ μ est la force ionique

Ceci est contraire aux données expérimentales, et une meilleure approximation aurait été :

$$pK'_2 = pK_2 - 1,382\sqrt{\mu}$$

ou mieux :

$$pK'_2 = pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1+1,4\sqrt{\mu}}$$ (Harned Scholes)

Pour pK'_1, au lieu de

$pK'_1 = pK_1 - 1,19\sqrt{\mu}$, il aurait mieux valu prendre

$$pK'_1 = pK_1 - \frac{\sqrt{\mu}}{1+1,4\sqrt{\mu}}$$

De même :

$$pK'_w = pK_w - \frac{\sqrt{\mu}}{1+1,4\sqrt{\mu}} \quad \text{et} \quad pK'_s = pK_s - \frac{4\sqrt{\mu}}{1+3,9\sqrt{\mu}}$$

Corrections de température :

A partir des expériences de Harned et Hammer, Shedlowsky et Mc Innes, Harned et Scholes, et en faisant les extrapolations nécessaires, on peut dresser la table suivante :

t° C	$K_w . 10^{14}$	$K_1 . 10^7$	$K_2 . 10^{11}$	$K_s . 10^9$
0	0,115	2,61	2,36	9,50
10	0,298	3,34	3,24	7,07
20	0,681	4,05	4,20	5,25
30	1,460	4,52	5,13	4,03
40	2,916	4,85	6,03	3,06
50	5,469	5,05	6,73	2,37
60	9,637	5,08	7,20	1,83
70		5,00	7,51	1,38
80		4,84	7,55	1,06

Interprétation de l'alcalinité :

L'auteur rappelle les formules donnant $[\bar{O}H]$, $[CO_3\bar{H}]$, $[\bar{C}O_3]$ et CO_2 en fonction de l'alcalinité et de la concentration $[\overset{+}{H}]$.

On a : $$pH = \log \frac{1}{(\overset{+}{H})} = \log \frac{1}{[\overset{+}{H}]} + \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1+1,5\sqrt{\mu}}$$

La confusion entre «concentration» et «activité» de l'ion H prête à de nombreuses erreurs.

P étant l'alcalinité mesurée à la phénolphtaléine et T au méthylorange, «l'alcalinité caustique» 2 P - T est comparée graphiquement à la concentration vraie de l'ion OH.

Analytiquement, on a :

$$[\bar{O}H] = \sqrt{\left(\frac{K'_w}{2K'_2} \cdot 10^4\right)^2 + (2T-P)\frac{K'_w}{2K'_2} \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{2P-T}{2}\right)^2} + \frac{1}{2}(2P-T) - \frac{K'_w}{2K'_2} \cdot 10^5$$

Discussion par Harvey F. Ludwig

Le professeur Langelier a prévu toutes les corrections de température et de salinité et il ne faut pas chercher à étendre les équations de l'auteur en dehors du domaine limité qu'il a lui-même défini.

Discussion par W.F. Langelier

Les valeurs des constantes sont critiquables car elles ne sont pas assez précises. Il ne faut pas négliger les effets de l'hydrolyse. Dans la pratique, ces erreurs n'ont aucune importance, car d'autres facteurs mécaniques et physiques influent sur la corrosion.

114 - KEGEL J. - Z. f. Unters. d. Lebensm. 84 - 432 (1942) et Die Chemie 55 - 216 (1942)

L'équilibre chaux-gaz carbonique dans les eaux naturelles et la recherche précise de l'acide carbonique agressif.

L'auteur fait l'historique de l'étude de cet équilibre. Les formules, les courbes et les tables données par SCHLOSING Tillmans, Kolthoff, etc... donnent souvent des résultats qui diffèrent de ceux trouvés expérimentalement, à cause de la variation du produit de solubilité de CO_3Ca.

La formule $$CO_2 \text{ d'éq.} = (\text{dur. carbonate})^3 \cdot \frac{K}{[CO_3Ca]} \quad (1)$$ est toujours vraie.

On cherche expérimentalement, pour chaque cas particulier, la valeur de $\frac{K}{[CO_3Ca]}$. Pour cela, on amène l'eau à analyser à l'équilibre, par contact avec du marbre : on mesure alors le CO_2 d'équilibre et la dureté, ce qui permet de calculer le rapport $\frac{K}{[CO_3Ca]}$. On applique alors la formule (1) à l'eau naturelle, dont on connait la propre dureté, et l'on obtient le « CO_2 d'équilibre» nécessaire pour l'eau considérée.

La courbe de Tillmans donne une valeur trop faible, la formule de Tillmans une valeur trop forte (ainsi que la table de Kolthoff) pour le CO_2 d'équilibre.

115 - COIN — Ann. Hyg. Pub. Ind et Soc. 20 - 145 (1942)
Détermination de l'agressivité des eaux naturelles .

116 - BIGOT — Ann. des Ponts et Chaussées 462 (nov - déc. 1943)
Traitement des eaux de distribution publique .
L'auteur étudie d'abord l'invasion et l'évasion de l'acide carbonique .
Poids de gaz carbonique dissous à la pression atmosphérique dans l'eau pure, en présence de l'air normal :

	0° C	10°	15°	20°	30°
CO_2 mg/l	1,01	0,71	0,64	0,52	0,39

Puis il donne la courbe d'équilibre de Wiegner, d'équation :

$$CO_2 \text{ d'équil.} = 2,893 . a^3 . (CO_3Ca)^3$$

a étant le degré de dissociation, à l'état d'ions, de l'acide carbonique dissous (compris entre 1 et 0,888)
Une formule plus exacte, pour les faibles teneurs, serait celle de Schlösing :

$$CO_2 \text{ libre} = 2,04 . 10^{-6} (CO_3Ca - 13,1)^{2,84}$$

117 - WETTE H. — Die Chemie - 39/40 - 266 (1943)

Les conditions d'équilibre chaux-CO_2 et leur utilisation au dosage du CO_2 agressif.
Critique de quelques points particuliers de l'article de Kegel .
La formule proposée pour le CO_2 équilibrant est, en corrigeant la formule de Tillmans :

$$CO_2 \text{ d'équil.} = (CO_2 \text{ comb.} \frac{a}{b})^2 . CaO . 2 . 10^{-5}$$

dans laquelle a et b sont obtenus par l'eau traitée au marbre :

$$a = \sqrt{\frac{CO_2 \text{ d'éq.}}{CaO . 2 . 10^{-5}}} \quad \text{et } b = CO_2 \text{ comb.}$$

Dans sa réponse, Kegel fait remarquer que la correction $(\frac{a}{b})^2$ devrait plutôt s'adjoindre au facteur 2.10^{-5} qui n'est pas une constante .

118 - KEGEL J. — Gesundheits ing. 66-48 (1943)

119 - GIRARD R. — Notes inédites sur le problème de l'agressivité 1943 - 1944

120 - HARNED H S. et DAVIS R. - J. Am. Chem. Soc. 65 - 2030 (1943)

Constante d'ionisation de l'acide carbonique dans l'eau et solubilité de CO_2 dans l'eau et les solutions aqueuses de sel de 0° à 50° C

$K_1 = 2,647 . 10^{-7}$ à 0°
$= 3,802 . 10^{-7}$ à 15°
$= 4,452 . 10^{-7}$ à 25°
$= 5,007 . 10^{-7}$ à 38°

121 - WESLY W. — Chemiker Z. 68 - 189 (1944)
Solubilité du carbonate de Ca dans l'eau pure .
Les essais sont faits en ballon à température de la pièce . Pour l'eau pure (3 fois distillée) , la solubilité est de 13 mg/l . Le carbonate est ensuite additionné à de l'eau contenant du bicarbonate : le bicarbonate est amené à l'état de carbonate par addition de chaux et par chauffage prolongé . La solubilité du carbonate de Ca est alors de 24 mg/l .

122 - KEGEL J. — Korros . u. Metalschutz - 20 - 265 (1944)
L'équilibre chaux acide carbonique dans les eaux naturelles et la détermination de l'agressivité .

123 - SEIFERT O. — Gas . u. Wasserfach - 87 - 106 (1944)
Recherche graphique du CO_2 d'équilibre et agressif .

L'auteur donne une représentation graphique de la formule de Tillmans :

$$CO_2 \text{ d'éq.} = (CO_2 \text{ comb.})^2 \cdot CaO.K$$

$$K = \frac{44}{56} \cdot \frac{1}{66270.0,9714^t}$$

124 - POWELL , BACON et LILL - Ind and Engineering Chem. Sept. 1945

Prévention de la corrosion par contrôle du carbonate de Ca .

Utilisent des valeurs de K_1 et K_2 différant légèrement de celles admises par Langelier (valeurs plus fortes à 25° et plus faibles à 100°)

125 - PEKKARINEN , AINO - Ak. Abhandlung - Helsinki (1945)

Examen des eaux contenant du gaz carbonique

126 - BIHET O.L. Ann. Centre belge Et. des Eaux - 109 (1945 III)

Solubilité de la calcite

Pour les eaux douces, la théorie de Tillmans ne convient pas, et il faut admettre la stabilité du bicarbonate de Ca (hypothèse d'Orlow , reprise par Franquin et Marécaux)

Pour les eaux salines, on utilise un coefficient d'activité (hypothèse Debye-Huckel) tel que :

$$\log f_i = - 0,505\ Z_i^2\ \sqrt{\mu} \quad \text{à } 20° \text{ C}$$

(Z_i étant la valence de l'ion considéré et μ la force ionique = $1/2\ \Sigma C_i\ Z_i^2$)

Pour une concentration supérieure :

$$\log f_i = - \frac{0,505\ Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,327\ a_i \sqrt{\mu}}$$

a étant le diamètre, en Angström de l'ion considéré .

(n'est pas applicable quand la concentration devient trop forte)

Si K_s est la C^te de solubilité de CO_3Ca :

$$pK'_s = pK_s - \frac{4,04\sqrt{\mu}}{1 + 0,327\ a_i\ \sqrt{\mu}} \quad \text{soit} \quad 8,34 - \frac{4,04\ \sqrt{\mu}}{1+0,82\ \sqrt{\mu}}$$

Hastings, Murray, Sendroy ont obtenu à 38° :

$$pK'_s = 8,58 - \frac{4,94\sqrt{\mu}}{1 + 1,61\sqrt{\mu}}$$

D'autre part :

$$\log K'_1 = - 6,34 + 0,119\ \mu \quad \text{et} \quad \log K'_2 = - 10,25 + 0,382\ \mu$$

La formule de Langelier :

$$pH = pK'_2 - pK'_s + 9,09 - \log CaO - \log (CO_2 \text{ s. c.})$$

est bonne pour des eaux pas trop chargées en sels .

Solubilité de la calcite dans l'eau pure :

Les mesures donnent une solubilité de 11,8 mg/l à 20° ; le pH observé varie entre 8,7 et 9,7 . Le pH calculé s'écarte de façon assez notable de ces valeurs :

$$\text{pH calc.} = 10,04$$
$$K_s = 5,2.10^{-9}$$

Les mesures de conductibilité qui admettent pour une solution 0,0001 moléculaire, une conductibilité de l ion $Ca^{++} = 100$ et de l'ion $\overline{CO}_3 = 140$, donnent le même résultat que le dosage de l'alcalinité par l'acide sulfurique . Des essais sont ensuite faits de la solubilité des solutions salines . Les corrections étant faites pour la force ionique, la différence entre pH calculé et pH observé pour une concentration de 0,05N de ClNa est de plus d'une unité .

127 - POURBAIX M - Bull. Soc. Chim. Belges - n. 1 et 3 (1945)

Etude graphique du traitement des eaux par la chaux.

Les C^tes de dissociation adoptées par l'auteur sont telles que, à 25° C :

1ère diss. ac. carb. : $pK_1' = 6,343 - 0,12\sqrt{\mu} = 6,326$ pour $\mu = 0,02$
2ème " " " : $pK_2' = 10,251 - 0,40\sqrt{\mu} = 10,195$ " "
Diss. CO_3Ca : $pK_s' = 8,274 - 2,21\sqrt{\mu} = 7,964$ " "
Pour la chaux : $(Ca).(OH)^2 = 10^{-4,40}$

Par la représentation graphique des équations de dissociation (sous forme logarithmique), l'auteur étudie les caractéristiques de saturation en chaux (en fonction du pH), les caractéristiques de saturation en CO_3Ca (en fonction du pH et des teneurs en (CO_3^{--}), (CO_3H^-), (CO_3H_2).

On obtient ainsi :

Caractéristiques de l'eau de chaux saturée :

pH = 12,63 $[Ca^{++}] = 10^{-1,67}$ soit 214 d.fr (1,2 g/l de CaO)

Solubilité de CO_3Ca dans l'eau pure :

16 mg/l de CO_3Ca pH = 10,00

Les courbes d'équilibre de CO_3Ca sont données dans le système CO_2 semi-combiné - CO_2 libre pour différentes valeurs de TCa - TAC (TCa étant la dureté calcique). La courbe TCa - TAC = 0 correspond à la courbe de Tillmans. Suivent des exemples d'applications dans le traitement des eaux.

128 - E. LECLERC - Eaux potables et eaux résiduaires. Vaillant-Carmanne Liège (1945) p. 63 à 77

129 - LANGELIER W.F. - J. Am. Wat. W. As. - 38 - 179 (1946)

L'équilibre chimique en traitement des eaux - Effet de la température sur le pH des eaux naturelles.

Si l'on connait le pH à 25° C, et l'alcalinité totale, des tables foumissent le pH à 0° C, 50° C, 75° C et 100° C, et un graphique fournit le pH à 0° C et 100° C.

Ces résultats sont obtenus par application de la loi d'action de masse, et utilisation des C^tes suivantes aux différentes températures

0° C	pK_1	$K_1.10^7$	pK_2	$K_2.10^{11}$	pK_w	$K_w.10^{14}$
0	6,58	3,31	10,63	2,34	14,94	0,115
25	6,36	4,36	10,33	4,67	14,00	1,00
50	6,30	5,01	10,17	6,75	13,26	5,5
75	6,30	5,01	10,12	7,58	12,70	19,95
100	6,34	4,57	10,07	8,50	12,30	50,1

130 - COUTINHO C.C et GONÇALVES J J A Revista do Sind. Nac. dos Eng. Auxil. Lisbonne - n 13 à 19 (1947)

Agressivité des eaux potables.

L'agressivité des eaux est due, en général, à l'acide carbonique. Les auteurs exposent différentes théories de l'équilibre gaz carbonique - carbonate de Ca et différentes méthodes de détermination du gaz carbonique agressif : méthodes de Tillmans, Fregl, Baylis, Mc Laughlin, Riddick, Langelier, Strohecker, Enslow, Franquin et Marécaux.

Les applications pratiques montrent que ces méthodes donnent, pour une même eau, des résultats différents. Seules, les méthodes d'essai au marbre (Baylis, Enslow), Mc Laughlin) peuvent prétendre à l'exactitude. Des méthodes théoriques, celle de Franquin semble la meilleure et la plus élégante.

131 - KAUKO Y. et KOMULAINEN L. - Svensk. Kemi Tid. 59 - 119 (1947)

Eau agressive pour le calcaire.

L'agressivité étant due, en général, à l'acide carbonique, les auteurs rappellent la théorie du système-base

CO_2 eau développée par Kauko (61) .

Les valeurs des C^{tes} de dissociation de l'acide carbonique trouvées par Kauko et Manterre, Kauko et Airola, diffèrent de celles trouvées par Harned et Scholes .

Valeurs des C^{tes} utilisées (notation habituelle)

t° C	pK_1	$K_1.10^7$	pK_2	$K_2.10^{11}$
0	6,64	2,3	10,5	3,16
12° 5	6,54	2,98	10,33	4,67
18	6,51	3,09	10,29	5,12
25	6,46	3,47	10,24	5,75
38			10,13	7,40

Les formules thermodynamiques donnent une variation toute différente avec la température .

A partir de la pression de CO_2 de la phase gazeuse et du pH du système, on peut calculer la teneur totale en CO_2 et l'alcalinité (l'air, contenant du CO_2, affecte la teneur en CO_2 de l'eau).

A partir des équations de la loi d'action de masse, les auteurs calculent par points la courbe de solubilité du CO_3Ca dans le système d'axes alcalinité/ CO_2 total (Représentation de la relation $CO_3Ca = C^{te}$) .

Les coefficients d'activité sont calculés par approximations successives à partir de la formule :

$$\log f_i = -0,5Z^2 \sqrt{\mu} = -0,5Z^2 \sqrt{3^2 s}$$

s étant l'alcalinité qui est supposée due uniquement à des ions Ca^{++} . Des expériences ont été faites avec des eaux naturelles . L'aptitude à dissoudre le calcaire a été calculée, puis mesurée par la méthode de Heyer . Les valeurs expérimentales sont, en général, plus fortes, mais l'accord reste satisfaisant .

132 - KEGEL J. Arch. f. Metal K. 1- 18 (1948)

Valeurs calculée et expérimentale du pH et teneur en CO_2 équilibrant dans les eaux naturelles, et origine de leurs différences .

D'après Tillmans-Heublein :

$$pH = 6,52 + \log 2.CO_2 \text{ comb.} - \log CO_2 \text{ libre}$$

Un nomogramme traduit cette formule .

En réalité, le pH expérimental (basé sur l'activité des ions H) est :

$$pH'_a = 6,52 + \log 2.\ CO_2 \text{ comb.} - \log CO_2 \text{ libre} - \log \frac{f_3}{f_1}$$

f_3 et f_1 étant des coefficients d'activité .

Le CO_2 équilibrant, d'après Auerbach et Tillmans est donné par :

$$CO_2 \text{ équil.} = (CO_2 \text{ comb})^2 .CaO . K$$

Un nomogramme permet de mesurer le CO_2 équilibrant .

pH'_c étant le pH d'équilibre qui serait calculé uniquement à partir des concentrations :

$$pH'_c = -\log \frac{3.10^{-7} \ .\ 44}{2.56 \ .\ 66270 \ .\ \sqrt[t]{0,9714}} - \log CO_2 \text{ comb.} - \log CaO$$

133 - HALLOPEAU J. Techn. Sanit. et Munic. - p. 1 (Janv. Fév. 1949)

L'acide carbonique dans l'eau. Les équilibres acide carbonique-carbonates . Nouvelle représentation graphique .

L'auteur trace sur un diagramme (abscisse : log. alcalinité - ordonnée : pH) :

- Les droites d'acide carbonique libre, représentant la formule :

$$\log CO_2 = \log. \text{ Alc.} - pH + 6,54$$

- Les courbes de neutralisation de l'acide carbonique par CO_3Ca ou CaO

- Les droites de saturation en CO_3Ca, représentant l'équation :

$$pH = C^{te} - 2 \log. Alc. + \log \frac{CaO}{Alc.}$$

134 - HAASE L.W. - Arch. f. Metalkunde - 3 - 114 (1949)
Variations de la corrosivité des eaux.

135 - STUMPER R. et CLASSEN F. C.R. Ac. Sc. - 1 - 83 (1949 I)

Cinétique et catalyse de la réaction :

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O$$

La réaction étudiée obéit à la loi cinétique :

$$\frac{d[Ca^{++}]}{dt} = K\,[Ca^{++}]\,[CO_3H^-]\,[OH^-]$$

Elle peut être considérablement accélérée par l'addition de CO_3Ca (introduction de la phase solide naissante)

136 - COLAS R. L'Eau - n.6 - 7 - 8 (1949)
L'agressivité des eaux.

L'auteur explique la méthode de Tillmans, complétée par le graphique de Mündlein, la méthode de Franquin et Marécaux, la méthode de Langelier, cite les méthodes directes. Cet exposé est complété par une intéressante bibliographie.

137 - WETTE H. G.u. Wasserfach 91 n.6 et Water 49-55 (1950)
Calcul des additions chimiques pour la prévention de la corrosion par les eaux très douces.

138 FÄHRICH V. Chem. obzor (Prague) 25, 33-36, 49-52, 65-68 (1950)
Calcul des concentrations de CO_2 libre, des ions bicarbonate, carbonate et hydroxyde dans les eaux naturelles et industrielles.

En utilisant la loi d'action de masse, on peut calculer la teneur en CO_2 libre et sa forme ionique, en fonction du pH et de l'alcalinité totale, ou du pH et de la teneur totale en CO_2. Pour une forte minéralisation, les équations de correction de Larson-Buswell sont utilisées ; il suffit, en général, de tenir compte de l'équation approximative de Debye-Hückel.

139 - BILDE H. C.R. Ac. Sc. 24 - 2208 (1951- 1er semestre)

Etude par diffraction électronique de la carbonatation d'une solution de chaux.

Les auteurs étudient la pellicule formée à la surface d'une solution de chaux au contact de l'air; le carbonate donne le spectre de la calcite après passage par un état instable

140 DYE Jour. A.W.W.A. Avril 1952

Calcul de l'effet de la température sur le pH, le CO_2 libre et les trois formes d'alcalinité.

141 POURBAIX M. Soc. Roy. Belge Ing. Ind. Min. n.4 - 17 (1952)
Etude graphique du traitement des eaux par la chaux et par la soude : l'auteur apporte quelques précisions sur l'utilisation de son diagramme, particulièrement en ce qui concerne le traitement au carbonate de soude.

142 - CALDWELL D.H. et LAWRENCE W.B. - Ind. and. Eng. Chemistry - 45 - n3,535 (1953)
Problèmes d'adoucissement et de conditionnement des eaux, résolus par la théorie des équilibres chimiques. Les auteurs obtiennent, par le calcul, des graphiques qui permettent d'étudier le traitement des eaux par la chaux, le bicarbonate ou le carbonate de sodium, la soude. Des diagrammes sont calculés pour 25 et 100° C.

143 - SCHMITT M. et C. C.R. Ac. Sc. - 338 - n3 (1954)
Etude du système chaux-carbonate de calcium-gaz carbonique - eau

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

APPLICATION DES ONDES CENTIMETRIQUES : DETECTION ELECTROMAGNETIQUE

VU
Le Président de la Thèse :
R. TREHIN

VU
Le Doyen de la Faculté
des Sciences :
R. TREHIN

VU :
ET PERMIS d'IMPRIMER
Le 7 Septembre 1955

Le Recteur :
P. HENRY